CHEMICAL HAZARD SUMMARY

Canadian Centre for Occupational Health and Safety
250 Main Street East
Hamilton Ontario Canada L8N 1H6

No. 21

ISSN 0827-8830

TOLUENE DIISOCYANATE

Other Names	TDI, tolylene diisocyanate. Two chemical forms (2,4-TDI and 2,6-TDI) are produced. Most commercial products are mixtures of these two forms.
Description	Both 2,4- and 2,6-TDI and mixtures of these forms are water-white to pale yellow liquids with a characteristic sharp, fruity, sweet odour.

HAZARD SUMMARY

Exposure	Inhalation of vapour or mist is the major route. Contact of liquid with skin and eyes also occurs.
Effects of Short-Term Exposure	Vapour and mist can cause severe irritation of the eyes and irritation of the respiratory tract with burning of the nose and throat, a choking sensation, coughing and chest pain. High concentrations cause bronchitis and an asthma-like reaction. Still higher exposures result in inflammation of lung tissue and fluid in the lungs. Some effects may not appear until several hours after exposure. The respiratory system may become sensitized. Liquid TDI severely irritates the eyes and skin.
Effects of Long-Term Exposure	Respiratory sensitization may develop. Symptoms include wheezing, difficulty in breathing, chest tightness, cough and shortness of breath when exposed to very low airborne TDI levels. Fever, chills, headache and fatigue also occur. Some of these symptoms might not appear until several hours after exposure. A progressive decrease in lung capacity can appear with long-term exposure to low levels of TDI. This effect is unrelated to sensitization. Respiratory symptoms are not always present as the lung capacity decreases. Allergic skin sensitization with rashes may develop from prolonged, repeated skin contact with TDI.
Fire and Explosion Hazards	TDI is difficult to ignite but will burn if strongly heated. Smoke from burning TDI is extremely toxic. No ignition sources should be present in areas where TDI is stored or used.
Fire Extinguishers	Carbon dioxide, dry chemical powder, foam or water spray.

88-00648/

2 / Toluene Diisocyanate

Chemical Reactivity	TDI reacts non-violently with water at room temperature. Carbon dioxide gas is released and causes a pressure build-up in closed containers. TDI reacts violently with amines, strong bases, acids and alcohols. TDI is also incompatible with surface active materials and organo-metallic catalysts. It attacks some rubbers and plastics.
Personal Protection	Wear protective clothing made from polyvinyl alcohol (PVA), chlorinated polyethylene (CPE) and nitrile rubber. Protect the eyes and face from liquid splashes. Wear appropriate respiratory protection whenever airborne TDI levels exceed permissible limits.
Storage	Store in a dry, well-ventilated area, out of direct sunlight, away from incompatible materials and heat. Store at manufacturer's recommended temperatures. Keep containers tightly closed and protected from damage.
Exposure Limits	As recommended by the American Conference of Governmental Industrial Hygienists (ACGIH) 1986-87. Time Weighted Average Exposure (TWA) (2,4-TDI): 0.005 ppm (parts per million) or 0.4 mg/m^3 (milligrams per cubic metre) Short Term Exposure Limit (STEL) (2,4-TDI): 0.02 ppm or 0.15 mg/m^3

TWA is defined as the time-weighted average concentration for a normal 8-hour workday and a 40-hour workweek.

STEL is defined as a 15-minute time-weighted average exposure which should not be exceeded at any time during a workday. Exposures at the STEL should not be longer than 15 minutes and should not be repeated more than four times per day. There should be at least 60 minutes between successive exposures at the STEL.

SCOPE OF THE DOCUMENT

This summary was prepared at the Canadian Centre for Occupational Health and Safety (CCOHS) and is intended primarily as a source of information for persons who work with or may be occupationally exposed to this material. The information selected for inclusion is believed to be reliable and generally relevant to occupational health. Other information may be available which bears on particular work situations. The scientific data in many areas are limited and may allow a variety of interpretations. Additional information, corrections, comments, and questions are welcome, and should be addressed to the Manager, Inquiries Office, CCOHS, 250 Main Street East, Hamilton, Ontario, L8N 1H6, (416) 572-2981.

The information in this document was updated in January 1987.

Cat. No. CC273-4/87-1E
ISBN 0-660-12318-5
CCOHS C87-1E

CCOHS/CCHST
250 Main Street E./250 rue Main est.
Hamilton, Ontario, Canada L8N 1H6

CONTENTS

	SUMMARY	i/1
I.	USES AND OCCURRENCE	3
II.	TOXICOLOGY	4
III.	FIRE AND EXPLOSION HAZARDS	11
IV.	EXPOSURE CONTROL	12
V.	SMALL-SCALE STORAGE AND HANDLING	15
VI.	FIRST AID	17
VII.	EXPOSURE LIMITS	18
VIII.	SAMPLING AND ANALYSIS	20
IX.	CHEMICAL AND PHYSICAL PROPERTIES	22
X.	REFERENCES	25

I. USES AND OCCURRENCE

Toluene diisocyanate (TDI) is a widely used chemical. It is one of the main starting materials in the production of flexible polyurethane foam. This foam is used chiefly in the furniture, bedding, transportation and carpet industries. Other important uses for TDI are in the manufacture of coatings such as paints and varnishes, and in the production of elastomers, adhesives and sealants.

The production of flexible polyurethane foams is, by far, the main use of TDI. Most of the TDI used for this purpose is a mixture of 80% of the 2,4-TDI chemical form and 20% of the 2,6-TDI form. Pure 2,4-TDI and a mixture of 65% 2,4-TDI and 35% 2,6-TDI are also commercially available but are not widely used[1]. Pure 2,6-TDI is used as a laboratory reagent.

No TDI is manufactured in Canada; it is all imported.

CCOHS CCHST
250 Main Street E./250 rue Main est.
Hamilton, Ontario, Canada L8N 1H6

II. TOXICOLOGY

Limitations of the Information on TDI

The main health effect of TDI is respiratory sensitization. It is not known which of the two forms of TDI is more toxic. The levels of TDI which can cause health problems are uncertain. This is because:

1. Many studies have not specified the TDI form or mixture of forms used. The material involved is often identified only as "TDI".

2. Many workplace studies do not give the airborne levels of the TDI forms to which the people were actually exposed. In some of these studies, exposures may have been incorrectly assigned to 2,4-TDI alone. At best, the amount of the two chemical forms (2,4- and 2,6-) found in the starting material may have been mentioned.

3. Recent reports show that some commonly used methods for determining airborne TDI levels may not accurately measure the 2,6-form of TDI, although they are suitable for the 2,4-form. This means that total TDI exposures may have been seriously underestimated in some workplace studies. See Section VIII Sampling and Analysis for details.

In this hazard summary, the composition of the TDI will be indicated when known.

Routes of Exposure

Vapour: Inhalation and eye contact
Mist: Inhalation and skin or eye contact
Liquid: Skin or eye contact and swallowing (ingestion)
The major health risks are associated with inhalation of TDI vapour or mist.

General information on routes of exposure to chemicals is available in the CCOHS publication, "How Workplace Chemicals Enter the Body"[2].

CCOHS/CCHST
250 Main Street E./250 rue Main est.
Hamilton, Ontario, Canada L8N 1H6

Effects of Short-Term Exposures in Humans

Effects on the Respiratory System

Inhaled TDI vapour or mist can cause irritation of all parts of the respiratory tract, from the nose to the smallest airways of the lungs. Symptoms include a sensation of burning or irritation of the nose and throat, a choking sensation and cough which recurs and in some cases produces sputum. Often there is soreness behind the breastbone and general chest pain.

Higher levels of TDI vapour or mist cause a chemical bronchitis with severe asthma-like wheezing. There may also be inflammation of lung tissue and fluid in the lungs which has, in rare cases, proved fatal[3]. The symptoms may not appear until several hours after the exposure to TDI and may last for up to several weeks. Most people recover completely from short-term exposure to TDI[4].

Irritation effects are common at TDI levels above 0.1 ppm. They are rare at TDI levels less than 0.03 ppm. Irritation effects might be time dependent too. This means that a longer time at a lower TDI level may produce the same effects as a shorter time spent at a higher TDI level[4].

The following effects occurred in people exposed for 30 minutes to three different preparations of TDI (2,4-TDI, 2,6-TDI, mixture of 65% 2,4- and 35% 2,6-TDI):

Vapour Concentration (ppm)	Effects
0.01 and 0.02	No odour or irritation was detectable.
0.05	The odour was detectable to exposed people.
0.05 - 0.1	Slight irritation of the eyes, nose and throat.
0.1	Eye and nose secretions occurred in some people.

CCOHS/CCHST
250 Main Street E./250 rue Main est.
Hamilton, Ontario, Canada L8N 1H6

Vapour Concentration (ppm)	Effects
0.5	Eye and nose secretions occurred in all people.
1.3 (65:35 mixture only for 10 minutes of exposure)	Heavy eye secretion, swollen eyelids, redness and inflammation of the tender tissues surrounding the eyes (conjunctivitis). A few hours later, the exposed people experienced inflammation of the respiratory tract mucous membranes with coughing.

2,6-TDI was more irritating than 2,4-TDI[5].

Effects on the Skin
Isocyanates react with skin protein and moisture[7]. Direct skin contact with liquid TDI produces a marked inflammatory reaction[3]. Prolonged contact with the skin can cause redness, swelling and blistering. If such contact is repeated, it will produce a burn. Isocyanates cause skin discolouration[8]. TDI vapour and aerosol causes skin irritation. Usually, this only happens at levels higher than those which cause respiratory effects[3].

Effects on the Eyes
Splashes of liquid TDI into the eye cause severe irritation, conjunctivitis and watering of the eyes[3]. Injury results from reaction of the isocyanate with the eye fluid[7]. Application of liquid TDI to rabbit eyes produces persistent clouding of the front part of the eye[9].

TDI vapour levels higher than 0.05 ppm can cause smarting, burning or prickling sensations of the eye[5].

Exposure to high concentrations of isocyanate vapour can lead to formation of solid crystals in the eye fluid. The crystals cause mechanical irritation of the eyes hours after exposure[7].

Ingestion
No information is available on what happens to people who swallow only TDI. Two attempted suicides by swallowing liquid TDI together with methylene chloride resulted in a number of effects. These included coma, shock, slowness of the heartbeat, and a build-up of acid in the body, accompanied by the death of cells lining the bowel and red blood cell effects. It is not known how much of the damage was due to TDI[10].

CCOHS/CCHST
250 Main Street E./250 rue Main est.
Hamilton, Ontario, Canada L8N 1H6

Corrosive action on the stomach and intestines, and liver damage occurred when rats received liquid 2,4-TDI through a stomach tube.

Effects on the Nervous System

Nervous system effects have been blamed on high, short-term exposures to TDI. Problems described have included insomnia, the loss of knee-jerk and Achilles tendon reflexes, anxiety neuroses, depression, irritability, psychosomatic complaints and poor memory. In most cases, mixed exposure to TDI and other chemicals was involved so that these effects could not definitely be attributed to TDI alone, or even at all[1,11].

TDI affects certain enzymes which are involved in nerve impulse transmission. Possible TDI action on the nervous system may, in part, explain some respiratory effects caused by TDI[4].

Effects of Long-Term Exposures

Effects on the Respiratory System

Respiratory sensitization may develop in people working with TDI. This condition is different from respiratory irritation. Sensitized individuals can react to very low levels of airborne TDI that have no effect on unsensitized people. Sensitized people may experience symptoms at TDI levels below 0.001 ppm, far below current occupational exposure levels[12].

It is uncertain whether some people become sensitized on their first exposure to TDI. Usually, symptoms of respiratory sensitization develop after repeated exposures to airborne TDI[3,9,12]. Respiratory sensitization seems more likely to develop as a result of brief, high-level exposures such as occur during an accidental spill or splash of TDI[4].

At first, the effects may appear disguised as a cold or mild hay fever[9]. Sensitization can also resemble bronchial asthma. Common symptoms include wheezing, difficult breathing, chest tightness, cough (sputum may be present) and shortness of breath. These effects are associated with narrowing of the airways of the lungs. Other symptoms that can occur are inflammation of the eyes and nose with runny nose, fever, chills, general feelings of discomfort, headache, fatigue and pains in the joints. Difficulty in breathing when lying down (orthopnea) may occur when symptoms develop at night. Symptoms have been severe enough to require hospitalization[4,6,11,13,14,15].

CCOHS CCHST
250 Main Street E./250 rue Main est.
Hamilton, Ontario, Canada L8N 1H6

Symptoms begin immediately (within an hour) after exposure to TDI, several hours after exposure, or both[4,11,15]. Many people experience symptoms after leaving work for the day. In some cases this makes it difficult to associate symptoms with TDI exposure at work.

Studies show that 2 to 20% of the employees of some workplaces became sensitized to TDI[9].

Sensitized people who continue to be exposed to TDI in their job tend to develop symptoms sooner after each exposure. The number and severity of their symptoms may increase. In addition, it takes longer for them to recover from their symptoms after they are removed from exposure[11,13,14].

There are conflicting reports concerning sensitized individuals who are no longer exposed to TDI. Some people continue to experience continued decline in lung function, cough, chronic bronchitis and wheezing for several years[6,15]. Others recover their complete lung function within months[4].

The causes of respiratory sensitization to TDI are not completely understood but appear to involve responses of the body's immune system. Both allergy-prone and non-allergy-prone people can become sensitized to TDI[4,12].

Cross-sensitization between different isocyanate chemicals occurs. People sensitized to TDI have shown sensitization to MDI (methylene bisphenyl isocyanate) and to HDI (hexamethylene 1,6-diisocyanate) where no previous exposure to MDI or HDI was known[9,11]. It is not clear whether cross-sensitization to non-isocyanate materials occurs.

It is not possible to say what level of TDI exposure causes a person to become sensitized. Generally, it seems that the lower the concentration of airborne TDI, the smaller the number of people who develop respiratory sensitization.

A progressive decrease in lung capacity may occur in people exposed for years to low TDI levels at work. This has happened in workers exposed to average TDI levels as low as 0.002 - 0.003 ppm. Although symptoms of respiratory problems were not present in all of these people, the effect was detected by lung function tests[4,6].

Other studies in which employees were exposed for up to ten years to average isocyanate levels of around 0.003 ppm or less showed no higher than normal decreases in lung capacity.

CCOHS/CCHST
250 Main Street E./250 rue Main est.
Hamilton, Ontario, Canada L8N 1H6

Problems can arise in this type of study because the exact levels to which workers were exposed may not be known[4].

Some amine compounds used as catalysts in the production of polyurethane foams may also cause respiratory symptoms in employees[6].

Effects on the Skin
Repeated skin contact with liquid TDI causes skin sensitization, although this condition is rare[3,9,16]. Skin sensitization is an allergic reaction that develops after weeks or months of handling a material. Once a person is sensitized to a material, contact with even a small amount causes outbreaks of dermatitis with symptoms such as skin redness, itching, rash and swelling. This can spread from the hands or arms to the face and body.

Some people inhaling TDI have developed extensive skin rashes that lasted up to 1-1/2 weeks. There was no direct skin contact with liquid TDI in these cases[17].

Reproductive Hazards
There are no studies of the effects of TDI on human or animal reproduction.

Carcinogenic Effects
No reports exist of TDI causing cancer in people. There are several laboratory studies that give contradictory results on the cancer-causing effects of TDI and its ability to cause genetic damage (mutations).

Rats and mice inhaled 0, 0.05 and 0.15 ppm of production grade TDI (containing 80% 2,4-TDI and 20% 2,6-TDI) for six hours a day, five days a week, for approximately two years. TDI did not cause cancer in the animals that breathed it[18].

In another study, rats and mice were given very high daily doses of TDI (86% 2,4-TDI and 14% 2,6-TDI) for about two years. The TDI mixed with corn oil was fed to the animals through a tube passing from their mouths to their stomachs. Various tumors grew in male and female rats and female mice. Tumours did not appear in male mice[19]. The animal feeding study shows that TDI causes cancer at high doses when fed daily over the animals' entire lifetime. This study has little relevance to normal occupational exposures to TDI which occur by inhalation and involve much lower exposure levels.

CCOHS/CCHST
250 Main Street E./250 rue Main est.
Hamilton, Ontario, Canada L8N 1H6

2,4-TDI did not cause genetic mutations in short-term tests using bacteria (Ames test); a mixture of 80% 2,4- and 20% 2,6-TDI did cause genetic mutations using the same test system[1].

The results of animal testing (micronucleus test) showed that TDI (80% 2,4- and 20% 2,6-TDI) did not cause chromosome damage in rats and mice[18]. 2,4-TDI did not cause chromosome damage in human lung and hamster kidney cells (cell transformation test)[1]. The significance of these short-term tests for people exposed to TDI at work is not known.

Toxicity Data in Animals

The relative poisoning potential of a compound can be assessed from the LD_{50} or LC_{50} obtained in animal tests. The LD_{50} is the amount of a chemical (weight of chemical/weight of animal) which is needed to kill one-half (50%) of the test animals. The LC_{50} is the concentration in air which kills half of the animals following an exposure lasting 4 hours or other indicated time period. Test animals are usually rats, mice, or other rodents. Routes of exposure are usually oral (by mouth), dermal (absorption through the skin), or inhalation (breathing of vapour).

The values for TDI are:

	Form of TDI		
	2,4-TDI	Mixture of 80% 2,4-TDI: 20% 2,6-TDI	TDI composition not specified
LD_{50} (rat, oral)	5,800 mg/kg	Greater than 4000 mg/kg	3060-6170 mg/kg
LD_{50} (rabbit, dermal)			10,000 mg/kg
LC_{50} (rabbit, inhalation)	1.5 ppm/3 hours		11 ppm/4 hours
LC_{50} (guinea-pig, inhalation)	13 ppm/3 hours		13 ppm/4 hours
LC_{50} (rat, inhalation)			14-50 ppm/4hours
LC_{50} (mouse, inhalation)			10 ppm/4 hours
LC_{50} (rat, inhalation)			8 ppm/1 hour

No data available for 2,6-TDI

More general information on the LD_{50} is available in the CCOHS publication "What is an LD_{50}?"[20].

CCOHS/CCHST
250 Main Street E./250 rue Main est.
Hamilton, Ontario, Canada L8N 1H6

TDI produces similar effects in both humans and animals. TDI causes respiratory irritation in laboratory animals[3,4]. 2,6-TDI is just as irritating as 2,4-TDI in mice[21]. TDI can also cause respiratory sensitization in test animals. Guinea-pigs have developed respiratory sensitization, either by inhaling TDI levels above 0.12 ppm or by skin contact only with TDI liquid. Animals can develop skin sensitization by direct application of TDI to their skin[1,4].

III. FIRE AND EXPLOSION HAZARDS

TDI is not flammable under normal circumstances. However, in the presence of an existing fire or heat source sufficient to cause vapourization of the liquid, TDI will burn with a dense smoky flame. Carbon monoxide, oxides of nitrogen and traces of hydrogen cyanide may form.

The primary indicator of the fire and explosion hazard of a substance is its flash point. Essentially, the flash point is the lowest temperature at which the liquid "burns" because there is enough evaporation of the material to form a flammable vapour/air mixture. Flash points for pure 2,4-TDI and the 80:20 and 65:35 mixtures are 127°C (261°F) closed cup[8]. A flash point of greater than 110°C (230°F) has been reported for pure 2,6-TDI.

The other important indicators of fire hazard are the flammable (or explosive) limits. The lowest concentration of vapour in air that can burn or explode is called the Lower Explosive Limit (LEL) or Lower Flammable Limit (LFL). This is about 0.9% (9000 ppm) for pure 2,4-TDI and the 80:20 and 65:35 mixtures. Similarly, the highest concentration of vapour in air which can burn or explode is called the Upper Explosive Limit (UEL) or Upper Flammable Limit (UFL). This is about 9.5% (95,000 ppm) for pure 2,4-TDI and the 80:20 and 65:35 mixtures[8].

Fire Extinguishing Agents

For fires involving TDI, use carbon dioxide, dry chemical powder, foam and water spray extinguishers. Some dry chemical powders produce foam when they are used. Use large quantities of water or water-based foam. Use extinguishers carefully since the reaction between water or water-based foam and hot TDI can be vigorous[8].

At temperatures above 177°C (350°F), TDI decomposes with the release of carbon dioxide gas. Carbon dioxide causes pressure build-up in closed containers and possible explosive rupture. Use cold water to cool fire-exposed containers[22].

CCOHS CCHST
250 Main Street E. 250 rue Main est.
Hamilton, Ontario, Canada L8N 1H6

Chemical Reactivity
TDI reacts non violently with water at normal room temperatures to form carbon dioxide and solids that are relatively non-toxic and unreactive. At temperatures higher than 50° (122° F), the reaction becomes more and more vigorous and may be violent. TDI reacts violently with amines, strong bases, acids and alcohols; considerable heat may be released[8.22]. TDI also reacts with surface-active materials such as non-ionic detergents and organometallic catalysts such as organotin compounds. TDI will cause some corrosion to zinc, copper and their alloys, and aluminum[8.22], and may attack and embrittles many plastic and rubber materials[8].

If TDI is heated above 45°C (113°F) for prolonged periods, polymerization may take place. The heat and products generated from this reaction could burst sealed containers.

IV. EXPOSURE CONTROL

Exposure to TDI is best prevented by design of the work process and engineering controls. The available types of control measures include:

Substitution	Area ventilation
Isolation	Work practices
Enclosure	Personal hygiene
Local exhaust ventilation	Personal protective equipment

One or more of these measures may be appropriate in any particular situation. A survey of the workplace and consideration of the technical requirements of the work process are usually needed before major changes are made. Regular worker training should be conducted to ensure that all employees have current knowledge of job hazards and procedures, including emergency procedures.

Use fully-enclosed handling systems where possible. Local exhaust ventilation may be necessary in operations such as weighing, dispensing and mixing of TDI-containing materials. Spraying operations, and moulding and curing of foams or rubbers may also require local exhaust ventilation. Supply enough clean air to the work area to replace air removed by exhaust ventilation systems. Design and maintain all control systems to keep TDI exposures as low as possible.

Preferred methods of control are substitution of TDI with a less toxic material (if possible) and engineering changes. Personal protective equipment increases the level of protection for workers exposed to

CCOHS/CCHST
250 Main Street E./250 rue Main est.
Hamilton, Ontario, Canada L8N 1H6

this material. In some situations, such as working in confined spaces and in some maintenance operations, the use of personal protective equipment may be essential since effective ventilation and engineering controls might not be possible.

Protective Clothing

Wear protective clothing (gloves, coveralls, boots, etc.) as needed to prevent skin contact with liquid TDI. Clothing made with polyvinyl alcohol (PVA), chlorinated polyethylene (CPE) and nitrile rubber provides good resistance to penetration and clothing destruction by TDI. Other clothing materials that provide adequate protection are butyl rubber, natural rubber, neoprene, nitrile/polyvinyl chloride and Viton[23]. Evaluate the effectiveness of protective clothing under actual conditions of use and maintain it carefully.

Promptly remove clothing which becomes contaminated with TDI and place in a closed container. Discard or decontaminate and launder before re-wearing. Decontaminate clothing by putting it in a solution made up of 4-8% concentrated ammonium hydroxide, 2% liquid detergent and 90-94% water for an hour before laundering[8].

Wear chemical safety goggles to protect the eyes when working with TDI. A face shield may also be necessary to protect the face.

Wear protective coveralls, gloves, footwear and suitable respiratory protection when working close to inadequately ventilated spray operations, or wherever there is a drift of spray[11]. A safety shower and eye-wash station should be readily available wherever TDI is present.

Respiratory Protection

Factors to be considered when implementing a respiratory protection program include:

Selection of appropriate respirators
Respirator fit
Respirator maintenance
Worker training

These factors are described in more detail in CSA Standard Z94.4 "Selection, Care, and Use of Respirators", available from the Canadian Standards Association, Rexdale, Ontario, M9W 1R3.

CCOHS/CCHST
250 Main Street E./250 rue Main est.
Hamilton, Ontario, Canada L8N 1H6

NIOSH[24] recommends the following respiratory protection for 2,4-TDI concentrations of:

0.05 ppm (0.36 mg/m^3) or less:
Any supplied-air respirator (SAR)*; or any self-contained breathing apparatus (SCBA)*.

0.125 ppm (0.89 mg/m^3) or less:
Any SAR operated in a continuous-flow mode*.

1 ppm (7.11 mg/m^3) or less:
Any SCBA with a full facepiece; or any SAR with a full facepiece.

10 ppm (71.1 mg/m^3) or less:
Any SAR with a full facepiece and operated in a pressure-demand or other positive pressure mode.

Emergency or planned entry in unknown concentration or conditions immediately dangerous to life or health (IDLH)**:
Any SCBA with full facepiece and operated in a pressure-demand or other positive-pressure mode; or any SAR with a full facepiece and operated in pressure-demand or other positive-pressure mode in combination with an auxiliary SCBA operated in pressure-demand or other positive-pressure mode.

Escape:
Any air-purifying full facepiece respirator (gas mask) with a chin-style or front- or back-mounted organic vapour canister; or any appropriate escape-type SCBA.

* Substance reported to cause eye irritation or damage. Eye protection may be required.

** For purposes of respiratory protection, IDLH is defined as the highest concentration of a substance from which a person could escape within 30 minutes and not suffer symptoms that would impair escape, or any irreversible health effects. For airborne TDI, the IDLH concentration is 10 ppm (71.1 mg/m^3).

Note: The above recommendations apply only to equipment approved by NIOSH/MSHA.

CCOHS/CCHST
250 Main Street E./250 rue Main est.
Hamilton, Ontario, Canada L8N 1H6

V. SMALL-SCALE STORAGE AND HANDLING

Store TDI in tightly-closed, labelled metal containers. Keep containers in a dry, well-ventilated area, out of direct sunlight. Store them away from materials that react chemically with TDI. Keep containers away from heat and ignition sources and protect them from damage. Store at manufacturer's recommended temperatures. Storage areas should have floors that do not allow spilled liquids to penetrate. Storage areas should also be diked to contain spills. Consider installing leak detection and alarm equipment.

Store TDI in quantities as small as possible. Only allow authorized trained persons access to the storage area. Separate chemical storage areas from populated work areas. Post appropriate warning signs. Inspect storage areas regularly for any defects such as leaking containers.

Do not use a water bath or steam to heat drums containing frozen or crystallized TDI. Instead, allow it to come to room temperature (21°C) in a warm, well-ventilated area[16].

Use TDI in the least possible quantities in designated well-ventilated areas. Do not use near sources of heat or sparks. Use labelled containers and keep them closed when not in use. Protect containers from damage. Do not reseal containers if contamination of the TDI inside is suspected. Avoid handling TDI in open vessels as much as possible. Wear protective goggles, clothing and respirator suitable for the job being done. Empty TDI containers may be hazardous due to material remaining inside them. Decontaminate empty drums by filling them with one of the following solutions:

i) 4-8% ammonium hydroxide, 2% liquid detergent, 90-94% water[8]

ii) 20% non-ionic surfactant (such as Union Carbide TMN-10*), 80% water[22]

iii) 5% sodium carbonate, 95% water[16]

*This product name is only used as an example. Mention of it in this document does not constitute an endorsement of its use or effectiveness by the Canadian Centre for Occupational Health and Safety.

CCOHS/CCHST
250 Main Street E. 250 rue Main est.
Hamilton, Ontario, Canada L8N 1H6

Allow the drums containing decontaminating solution to stand uncovered or *loosely* covered outdoors in a well-ventilated area for at least 24 hours[16.22]. The reaction between the solution and TDI liberates carbon dioxide gas that could rupture tightly-closed containers.

Decontaminate (using above solutions i or ii) and clean TDI handling equipment after use.

Dispose of decontaminant solutions according to local environmental regulations.

In general, TDI should be stored and handled in ways which minimize the risks of spillage and the release of vapour or particles into the workplace air.

Clean-Up and Disposal

TDI is a potentially very hazardous material. Exposures associated with TDI spills can be high and could cause serious health problems. A plan should be established to deal with emergencies such as TDI spills or leaks. Trained crews should be available to handle emergencies. The TDI supplier or manufacturer can provide advice on how to deal with emergency situations.

Minor spills are spills that can be handled by the people and equipment available at the workplace. A major spill is one that requires help from outside sources such as the supplier/manufacturer, police or fire services. For emergency situations while transporting TDI, call the Canadian Transport Emergency Centre (CANUTEC). Call CANUTEC collect at (613) 996-6666, 24 hours a day, seven days a week, including holidays.

The following general actions can be useful if a TDI spill occurs: Evacuate the spill area. Provide assistance to injured or contaminated persons. Do not allow unauthorized people into the area of the spill until clean-up operations are finished. Wear personal protective equipment, including a proper respirator, to minimize exposure to TDI. Notify government environmental agencies if there is a release of TDI into the general environment.

Eliminate all ignition sources and ventilate the spill area. Do not touch the spilled material. Stop or reduce the rate of leaking if it can be done safely. Move leaking containers outdoors or to an isolated well-ventilated area and transfer the contents to a clean, undamaged container if it can be done safely. Prevent material from spreading or

CCOHS/CCHST
250 Main Street E./250 rue Main est.
Hamilton, Ontario, Canada L8N 1H6

entering sewers or confined spaces by diking with earth, sand or commercially available non-reactive sorbent materials. Liquid TDI in drains can cause blockage because solid residues form as a result of the TDI/water reaction. Protein-based firefighting foams applied to spill surfaces may keep down the levels of isocyanate vapour above large TDI spills that cannot be decontaminated immediately[8].

Use decontaminant solution (i or ii in Storage and Handling) to decontaminate spilled material. The total weight of decontaminant solution used should be greater than the weight of spilled TDI. Heat and carbon dioxide gas result when TDI reacts with the solution. Use clean, undamaged, labelled, open containers to hold clean-up residues.

Minor spills: Cover spill with sand, earth or non-reactive absorbent material. Slowly, with stirring, pour decontaminant solution onto the spill. Allow to react for 10 minutes. Shovel all residues into open containers. Remove them to a safe, well-ventilated area.

Major spills: Contact local police, fire services and the TDI supplier for assistance, especially if on-site decontamination is impractical.

Carefully add extra decontaminant solution to each open container holding spill residues to ensure all TDI has reacted. Store open or loosely covered containers at least 24 hours before disposal. Wash down the spill area with large amounts of water or decontaminant solution. Decontaminate emergency equipment. Test the air for TDI vapour. When safe working conditions have been established, resume normal operations[7,8].

Solidified spills: Remove these by abrasive blasting or treatment with a chlorinated solvent followed by normal decontamination. Use protective clothing and respirators to protect the people involved[7].

Consult local environmental authorities before disposal of material containing TDI.

VI. FIRST AID

The following general procedures are suggested for first aid involving poisoning by TDI:

Inhalation

Take proper precautions to ensure your own safety before attempting rescue, for example wear appropriate protective equipment, use the

CCOHS/CCHST
250 Main Street E./250 rue Main est.
Hamilton, Ontario, Canada L8N 1H6

"buddy" system. Remove source of contamination or move victim to fresh air. Obtain medical attention immediately.

Skin
Avoid direct contact with this chemical. Wear impervious protective gloves and respiratory protection if necessary. Remove contaminated clothing, shoes and leather goods (for example watchbands, belts) and place in covered container. As quickly as possible, flush contaminated area with lukewarm, gently running water for at least 20 minutes, by the clock. If irritation persists, wash gently and thoroughly with water and non-abrasive soap. Obtain medical attention immediately.

Eyes
Gently blot or brush away excess chemical quickly. Immediately flush the contaminated eye(s) with lukewarm, gently flowing water for 20 minutes, by the clock, holding the eyelid(s) open. Obtain medical attention immediately.

Ingestion
Never give anything by mouth if victim is rapidly losing consciousness or is unconscious or convulsing. Rinse mouth thoroughly with water. DO NOT INDUCE VOMITING. Have victim drink about 250 ml (8 ounces) of water to dilute material in stomach. If vomiting occurs naturally, have victim lean forward to reduce risk of TDI entering the lungs. Repeat administration of water. Obtain medical attention immediately.

Note: Consult a physician and/or the nearest Poison Control Centre for all cases of ingestion or eye contact and all but trivial cases of inhalation or skin contact.

All first aid procedures should be periodically reviewed by a physician familiar with TDI and its conditions of use in the workplace.

VII. EXPOSURE LIMITS

In many Canadian jurisdictions, exposure limits are similar to the Threshold Limit Values (TLVs) recommended by the American Conference of Governmental Industrial Hygienists (ACGIH). For 2,4-TDI the 1986-87 recommended TLVs are[25]:

CCOHS/CCHST
250 Main Street E./250 rue Main est.
Hamilton, Ontario, Canada L8N 1H6

1. Threshold Limit Value-Time Weighted Average (TLV-TWA) =
   0.005 parts per million (ppm) or 0.04 milligrams per cubic metre (mg/m^3):

   This is "—the time-weighted average concentration for a normal 8-hour workday and a 40-hour workweek, to which nearly all workers may be repeatedly exposed, day after day, without adverse effect."

2. Threshold Limit Value-Short Term Exposure Limit (TLV-STEL) =
   0.02 parts per million (ppm) or 0.15 milligrams per cubic metre (mg/m^3):

   "A STEL is defined as a 15-minute time-weighted average exposure which should not be exceeded at any time during a workday even if the eight-hour time-weighted average is within the TLV. Exposures at the STEL should not be longer than 15 minutes and should not be repeated more than four times per day. There should be at least 60 minutes between successive exposures at the STEL."

   "It is not a separate independent exposure limit, rather it supplements the time-weighted average (TWA) limit where there are recognized acute effects from a substance whose toxic effects are primarily of a chronic nature. STELs are recommended only where toxic effects have been reported from high short-term exposures in either humans or animals."

Certain Canadian jurisdictions have adopted the entire set of ACGIH TLVs for chemical substances by reference in their regulations. Others use the TLVs as guidelines for control of airborne contaminants. Still others specify exposure limits for chemical substances, including TDI, in their regulations. Since the manner in which exposure limits are established, interpreted and implemented can vary among the jurisdictions, detailed information should be sought from the appropriate government agency in each jurisdiction. British Columbia and Ontario have specific isocyanate regulations.

According to the preface in the ACGIH booklet[26]:

"Threshold limit values refer to airborne concentrations of substances and represent conditions under which it is believed that nearly all workers may be repeatedly exposed

CCOHS/CCHST
250 Main Street E./250 rue Main est.
Hamilton, Ontario, Canada L8N 1H6

day after day without adverse effect. Because of wide variation in individual susceptibility, however, a small percentage of workers may experience discomfort from some substances at concentrations at or below the threshold limit; a smaller percentage may be affected more seriously by aggravation of a pre-existing condition or by development of an occupational illness."

"Threshold limits are based on the best available information from industrial experience, from experimental human and animal studies and, when possible, from a combination of the three."

"The TLV-TWA should be used as guides in the control of health hazards and should not be used as fine lines between safe and dangerous concentrations." (Reproduced by permission of the ACGIH).

Warning Properties of TDI at the Exposure Limit
For certain substances, odour or irritant properties may be useful as a short-term indicator of possibly hazardous conditions. The odour threshold of 2,4-TDI, 2,6-TDI and the TDI mixtures ranges from 0.05 – 0.4 ppm[5,9]. This threshold is well above current exposure limits. Therefore, TDI is considered to be a material with poor warning properties.

Exposure Limits in Other Nations
The approaches or mechanisms for establishing and applying occupational exposure limits can vary widely from country to country. Information on exposure limits in a number of foreign jurisdictions is available from CCOHS.

VIII. SAMPLING AND ANALYSIS

A variety of sampling and analysis methods are available to determine airborne TDI levels[16,27-31]. Select the most suitable of the methods and the best sampling strategy for a particular work operation using TDI.

The modified Marcali method (e.g. NIOSH P & CAM 141) is reported to underestimate substantially the concentration of airborne 2,6-TDI vapour[30,32]. The method is suitable for 2,4-TDI[30-32]. This commonly used method could underestimate exposure to total TDI vapour because most TDI used in industry is a mixture of 2,4- and 2,6-TDI. In addition, the vapour from processes such as the production of flexible

CCOHS/CCHST
250 Main Street E. /250 rue Main est.
Hamilton, Ontario, Canada L8N 1H6

polyurethane foam is much richer in 2,6-TDI than the starting material which contains mostly 2,4-TDI[31,32]. A new modified Marcali method has been developed to try to overcome this problem[30].

Sampling flow rates of at least 2.0 litres per minute may be necessary for sampling both TDI vapour and particles when midget impingers are used[11].

Direct reading instruments are available which respond to airborne TDI. Care should be taken in interpreting the readings from such instruments where exposure to mixed isocyanates or isocyanate aerosols occurs. Some direct reading instruments do not respond well to 2,6-TDI and may underestimate exposures[16,31].

CCOHS/CCHST
250 Main Street E./250 rue Main est.
Hamilton, Ontario, Canada L8N 1H6

IX. CHEMICAL AND PHYSICAL PROPERTIES

Molecular weight	174.16
Chemical formula	$C_9H_6N_2O_2$
Chemical structure	CH_3-C_6H_3-$(NCO)_2$

1 part per million = 7.11 mg/m^3 at 25°C

Physical Properties

The properties of TDI vary somewhat between the various forms. The properties of TDI mixtures depend on the proportions of the chemical forms. Commercial mixtures of TDI contain mainly the 2,4-form.

A. Mixture of 80% 2,4- and 20% 2,6-TDI (CAS 26471-62-5)

Boiling point	251°C (484°F)
Density	1.22 (water = 1)
Solubility	Insoluble in water; soluble in aromatic hydrocarbons, nitrobenzene, acetone, ethers, halogenated hydrocarbons, esters, alcohol, kerosene.
Freezing point	less than 15°C (56°F)
Evaporation rate	no data
Vapour pressure	approx. 0.03 mm Hg at 25°C
Vapour density	6.0 (air = 1)
Odour threshold	0.05 ppm
Vapour saturation concentration	approx. 40 ppm at 25°C
Flash point	127°C (261°F) closed cup
Explosive limits	upper 9.5% (150°C) lower 0.9% (118°C)
Autoignition temperature	277°C (531°F)

CCOHS/CCHST
250 Main Street E./250 rue Main est.
Hamilton, Ontario, Canada L8N 1H6

B. Mixture of 65% 2,4- and 35% 2,6-TDI (CAS 26471-62-5)

Boiling point	251°C (484°F)
Density	1.22 (water = 1)
Solubility	Insoluble in water; soluble in aromatic hydrocarbons, nitrobenzene, acetone, ethers, halogenated hydrocarbons, esters.
Freezing point	less than 8°C (45°F)
Evaporation rate	no data
Vapour pressure	approx. 0.03 mm Hg at 25°C
Vapour density	6.0 (air = 1)
Odour threshold	0.05 ppm
Vapour saturation concentration	approx. 40 ppm at 25°C
Flash point	127°C (261°F) closed cup
Explosive limits	upper 9.5% (150°C) lower 0.9% (118°C)
Autoignition temperature	no data

C. 2,4-TDI (CAS 584-84-9)

Boiling point	251°C (484°F)
Density	1.22 (water = 1)
Solubility	Insoluble in water; soluble in aromatic hydrocarbons, nitrobenzene, acetone, ethers, halogenated hydrocarbons, esters, kerosene.
Freezing point	22°C (71°F)
Evaporation rate	no data
Vapour pressure	approx. 0.03 mm Hg at 25°C
Vapour density	6.0 (air = 1)
Vapour saturation concentration	approx. 40 ppm at 25°C

CCOHS/CCHST
250 Main Street E./250 rue Main est.
Hamilton, Ontario, Canada L8N 1H6

Flash point	127°C (261°F) closed cup
Explosive limits	upper 9.5% (150°C) lower 0.9% (118°C)
Autoignition temperature	greater than 149°C (300°F)

D. 2,6-TDI (CAS 91-08-7)

Boiling point	129-133°C (264-271°F) at 18 mm Hg
Density	1.22 (water = 1)
Solubility	Insoluble in water; soluble in aromatic hydrocarbons, nitrobenzene, acetone, ethers, halogenated hydrocarbons, esters.
Melting point	8.5°C
Evaporation rate	no data
Vapour pressure	0.016 mm Hg at 20°C
Vapour density	6.0 (air = 1)
Vapour saturation concentration	approx. 21 ppm at 20°C
Flash point	greater than 112°C (235°F)
Explosive limits	upper 9.5% (estimated, lower 0.9% based on 2,4-TDI and TDI mixtures)
Autoignition temperature	no data

CCOHS/CCHST
250 Main Street E. 250 rue Main est.
Hamilton, Ontario, Canada L8N 1H6

X. REFERENCES

(1) Toluene diisocyanate (TDI) (chemical hazard information profile) (draft report). Washington, D.C. : U.S. Environmental Protection Agency, 1984

(2) Halton, D.M. How workplace chemicals enter the body. Hamilton, Ontario : CCOHS (P85-6E), 1985

(3) Occupational exposure to toluene diisocyanate : criteria for a recommended standard. Washington, D.C. : U.S. Department of Health, Education, and Welfare; National Institute for Occupational Safety and Health, 1973

(4) Karol, M.H. Respiratory effects of inhaled isocyanates. In: Goldberg, L., ed. Critical reviews in toxicology. Vol. 16, issue 4. Boca Raton, Florida : CRC Press, 1986. p. 349-379

(5) Henschler, D.; Assmann, W.; Meyer, K.-O. The toxicology of the toluene diisocyanates. Archiv fur Toxikologie. Vol. 19 (1962). p. 364-387

(6) Toluene-2,4-diisocyanate. In: Documentation of the threshold limit values. 4th edition. Cincinnati, Ohio : American Conference of Governmental Industrial Hygienists Inc., 1980. p. 403.1(84) - 403.6(84)

(7) Precautions for the proper usage of polyurethanes, polyisocyanurates, and related materials (technical bulletin 107). 2nd edition. Kalamazoo, MI : The Upjohn Company, 1980

(8) Recommendations for the handling of toluene diisocyanate (TDI). New Canaan, CT : International Isocyanate Institute, 1980

(9) Woolrich, P.F. Toxicology, industrial hygiene and medical control of TDI, MDI and PMPPI. American Industrial Hygiene Association Journal. Vol. 43, no. 2 (1982). p. 89-97

(10) Whitelaw, W.A. Health hazards of toluene-diisocyanate. Edmonton, Alberta : Occupational Health and Safety Division, Alberta Department of Labour, 1980

CCOHS/CCHST
250 Main Street E./250 rue Main est.
Hamilton, Ontario, Canada L8N 1H6

(11) Occupational exposure to diisocyanates : criteria for a recommended standard. Washington, D.C. : U.S. Department of Health, Education, and Welfare; National Institute for Occupational Safety and Health, 1978

(12) Bernstein, I.L. Isocyanate-induced pulmonary diseases : a current perspective. Journal of Allergy and Clinical Immunology. Vol. 70, no. 1 (July 1982). p. 24-31

(13) Nielsen, J.; Sangö, C.; Winroth, G.; Hallberg, T.; Skerfving, S. Systemic reactions associated with polyisocyanate exposure. Scandinavian Journal of Work, Environment and Health. Vol. 11 (1985). p. 51-54

(14) Paggiaro, P.L.; Rossi, O.; Lastrucci, L.; Pardi, F.; Pezzini, A., et al. TDI-induced oculorhinitis and bronchial asthma. Journal of Occupational Medicine. Vol. 27, no. 1 (1985). p. 51-52

(15) Weill, H.; Butcher, B.; Dharmarajan, V.; Glindmeyer, H.; Jones, R., et al. Respiratory and immunologic evaluation of isocyanate exposure in a new manufacturing plant. Washington, D.C. : U.S. Department of Health and Human Services; National Institute for Occupational Safety and Health (NIOSH Contract No. 210-75-0006), 1981

(16) Isocyanates : toxic hazards and precautions (guidance note EH 16). London, England : Health and Safety Executive, 1984

(17) Karol, M.H.; Sandberg, T.; Riley, E.J.; Alarie, Y. Longitudinal study of tolyl-reactive IgE antibodies in workers hypersensitive to TDI. Journal of Occupational Medicine. Vol. 21, no. 5 (1979). p. 354-358

(18) Loeser, E. Long-term toxicity and carcinogenicity studies with 2,4/2,6-toluene-diisocyanate (80/20) in rats and mice. Toxicology Letters. Vol. 15 (1983). p. 71-81

(19) Dieter, M.P. NTP technical report on the carcinogenesis bioaasay of toluene diisocyanate (86% 2,4-isomer and 14% 2,6-isomer) (CAS No. 26471-62-5) in F344/N rats and SB6C3F$_1$ mice (gavage study) (Draft NTP-82-2). Washington, D.C. : U.S. Department of Health and Human Services, National Institute of Health (NIH Publication No. 82-2507), 1982.

CCOHS/CCHST
250 Main Street E./250 rue Main est.
Hamilton, Ontario, Canada L8N 1H6

(20) Bello, S.J.; Halton, D.M. What is an LD_{50}?. Hamilton, Ontario : CCOHS, July 1986

(21) Weyel, D.A.; Rodney, B.S.; Alarie, Y. Sensory irritation, pulmonary irritation, and acute lethality of a polymeric isocyanate and sensory irritation of 2,6-toluene diisocyanate. Toxicology and Applied Pharmacology. Vol. 64 (1982). p. 423-430

(22) Mondur TDS grade I and II (material safety data sheet 015212); Mondur TD-80 (all grades) (material safety data sheet 015211); Mondur TD-80 (material safety data sheet 015210). Pittsburgh, PA : Mobay Chemical Corporation, 1984

(23) Schwope, A.D.; Costas, P.P.; Jackson, J.O.; Weitzman, D.J. Guidelines for the selection of chemical protective clothing : volume I : field guide. 2nd edition. Cincinnati, OH : American Conference of Governmental Industrial Hygienists, Inc., 1985

(24) NIOSH pocket guide to chemical hazards. Washington, D.C. : U.S. Department of Health and Human Services, National Institute for Occupational Safety and Health, 1985

(25) Threshold limit values and biological exposure indices for 1986-87. Cincinnati, OH : American Conference of Governmental Industrial Hygienists, 1986

(26) Regulation respecting isocyanates - made under the Occupational Health and Safety Act : revised statutes of Ontario, 1980, Chapter 321 : Ontario regulation 455/83. (s.l.), 1980

(27) Taylor, D.G. NIOSH manual of analytical methods. Washington, D.C. : U.S. Department of Health and Human Services, National Institute for Occupational Safety and Health, 1981

(28) Eller, P.M., ed. NIOSH manual of analytical methods. 3rd edition. Cincinnati, Ohio : U.S. Department of Health and Human Services, National Institute for Occupational Safety and Health, 1984

CCOHS/CCHST
250 Main Street E./250 rue Main est.
Hamilton, Ontario, Canada L8N 1H6

(29) Rando, R.J.; Hammad, Y.Y. Modified Marcali method for the determination of total toluenediisocyanate in air. American Industrial Hygiene Association Journal. Vol. 46, no. 4 (1985). p. 206-210

(30) Groves, J.A.; Brown, R.H.; Szikora, J.S.; Bagon, D.A.; Glover, R.; Bugler, J. A laboratory study of impinger efficiencies and a comparison of the Marcali method MDHS 25 and paper tape monitors for the measurement of 2,4 and 2,6 toluene diisocyanate. London, England : Health and Safety Executive (Project R48.28.F9), 1985

(31) Rando, R.J.; Abdel-Kader, H.M.; Hammad, Y.Y. Isomeric composition of airborne TDI in the polyurethane foam industry. American Industrial Hygiene Association Journal. Vol. 45, no. 3 (1984). p. 199-203

Note: Additional references on this subject are available from CCOHS upon request.

Each document produced by the Centre undergoes several stages of review. As a part of this review, representatives from each of government, employers, and labour are requested to comment on draft copies of CCOHS documents for technical accuracy and usability.

Although every effort is made to ensure accuracy and completeness of the information, it is understood that the Centre makes no warranty as to the accuracy or completeness of such information and assumes no liability for any damages or loss suffered as a result of any inaccuracy or incompleteness therein.

CCOHS/CCHST
250 Main Street E./250 rue Main est.
Hamilton, Ontario, Canada L8N 1H6

FICHE TOXICOLOGIQUE
Centre canadien d'hygiène et de sécurité au travail
250 rue Main est
Hamilton Ontario Canada L8N 1H6
N° 21
ISSN 0827-8849

DIISOCYANATE DE TOLUÈNE

Autres noms

TDI, diisocyanate de tolylène. Produit sous deux formes (TDI-2,4 et TDI-2,6) dont la plupart des produits commerciaux sont un mélange.

Description

Le TDI-2,4, le TDI-2,6 et les mélanges de ces deux substances sont des liquides soit clairs comme l'eau, soit jaunâtres, dégageant une forte odeur douce et fruitée.

RÉSUMÉ DES DANGERS

Exposition

L'inhalation des vapeurs et aérosols représente la voie d'exposition principale. Il arrive aussi que le liquide entre en contact avec la peau et les yeux.

Effets d'une exposition brève

Les vapeurs et aérosols peuvent causer une irritation grave des yeux ainsi qu'une irritation des voies respiratoires caractérisée par une sensation de brûlure dans le nez et la gorge, une sensation d'étouffement, de la toux et des douleurs dans la poitrine. Des concentrations élevées peuvent causer des réactions semblables à celles de la bronchite ou de l'asthme. Des expositions encore plus graves entraînent l'inflammation des tissus pulmonaires et l'accumulation de liquide dans les poumons. Certains effets peuvent n'apparaître que plusieurs heures après l'exposition. Il arrive que le système respiratoire devienne sensibilisé. Le TDI liquide irrite gravement les yeux et la peau.

Effets d'une exposition prolongée

Une sensibilisation du système respiratoire peut se produire. Les symptômes de l'exposition à des niveaux très bas de TDI dans l'air comprennent la respiration sifflante ou laborieuse, la sensation de crispation dans la poitrine, la toux et l'essoufflement. Il peut aussi y avoir fièvre, frissons, maux de tête et fatigue. Certains symptômes peuvent n'apparaître que plusieurs heures après l'exposition. L'exposition prolongée à des niveaux bas de TDI peut entraîner une diminution progressive de la capacité pulmonaire qui ne s'accompagne pas toujours de symptômes respiratoires. Cet effet n'est pas lié à la sensibilisation.

L'exposition prolongée et répétée au TDI peut occasionner une sensibilisation allergique de la peau accompagnée d'une éruption.

Risques d'incendie et d'explosion

Le TDI ne s'enflamme pas facilement, mais il brûle lorsqu'il est porté à une température très élevée. Les fumées qu'il dégage alors sont extrêmement toxiques. Il faut éviter d'entreposer ou d'utiliser le diisocyanate de toluène à proximité d'une source d'ignition.

2 / Diisocyanate de toluène

Produits extincteurs	Dioxyde de carbone, poudre chimique, mousse ou jet d'eau.
Réactivité chimique	A température ambiante, le TDI réagit avec l'eau; la réaction n'est pas violente, mais elle dégage du dioxyde de carbone qui peut s'accumuler dans un contenant fermé et causer une pression excessive. Il réagit violemment avec les amines, les bases fortes, les acides et les alcools. Il est aussi incompatible avec les surfactants et les catalyseurs organométalliques. Il attaque certains caoutchoucs et plastiques.
Protection individuelle	Porter des vêtements protecteurs en alcool polyvinylique (PVA), en polyéthylène chloré (PEC) ou en caoutchouc nitrile. Protéger les yeux des éclaboussures de liquide. Porter des appareils de protection des voies respiratoires lorsque les niveaux de TDI dans l'air dépassent les limites permises.
Entreposage	Entreposer dans un endroit sec et bien aéré, à l'abri du soleil direct et à l'écart de substances incompatibles et de la chaleur, et à la température recommandée par le fabricant. Garder les contenants bien fermés et les protéger des dommages.
Limites d'exposition	Selon les recommandations de l'American Conference of Governmental Industrial Hygienists (ACGIH), 1986-1987. Moyenne pondérée sur le temps (MPT), (TDI-2,4) : 0,005 ppm (parties par million) ou 0,4 mg/m^3 (milligrammes par mètre cube). Limite d'exposition à court terme (LECT), (TDI-2,4) : 0,02 ppm (parties par million) ou 0,15 mg/m^3 (milligrammes par mètre cube).

La MPT est définie comme étant la concentration moyenne pondérée sur le temps correspondant à une journée de travail normale de 8 heures à raison de 40 heures par semaine.

La LECT est définie comme étant l'exposition moyenne pondérée sur une période de 15 minutes, ne devant pas être dépassée au cours d'une journée de travail. L'exposition à la LECT ne doit pas dépasser 15 minutes et ne doit pas se reproduire plus de 4 fois par jour. Il doit y avoir au moins 60 minutes d'intervalle entre deux expositions successives à la LECT.

PORTÉE DU DOCUMENT

La présente fiche a été préparée par le personnel du Centre canadien d'hygiène et de sécurité au travail (CCHST) et s'adresse surtout, comme source de renseignements, aux personnes qui, par leur travail, risquent d'être exposées au produit. L'information recueillie est, croit-on, fiable et concerne généralement les questions d'hygiène au travail. Il est aussi possible de se procurer d'autres renseignements portant sur des situations particulières. Les données scientifiques sont souvent limitées et peuvent être interprétées de diverses façons. Il nous fera plaisir de recevoir d'autres renseignements, corrections, commentaires et questions. Il suffit de les adresser au Service des demandes de renseignements, CCHST, 250 rue Main est, Hamilton (Ontario), L8N 1H6, tél. : 416-572-2981.

Le présent document a été mis à jour pour la dernière fois en janvier 1987.

N° de catalogue CC273-4/87-1F
ISBN 0-660-92104-9
CCHST C87-1F

CCOHS/CCHST
250 Main Street E. 250 rue Main est.
Hamilton, Ontario, Canada L8N 1H6

TABLE DES MATIÈRES

RÉSUMÉ i/1

I. UTILISATIONS ET SOURCES 3

II. TOXICOLOGIE 4

III. RISQUES D'INCENDIE ET D'EXPLOSION 12

IV. LIMITATION DE L'EXPOSITION 13

V. MANUTENTION ET ENTREPOSAGE DE PETITES QUANTITÉS 16

VI. PREMIERS SOINS 20

VII. LIMITES D'EXPOSITION 21

VIII. ÉCHANTILLONNAGE ET ANALYSE 23

IX. PROPRIÉTÉS CHIMIQUES ET PHYSIQUES 24

X. RÉFÉRENCES 27

I. UTILISATIONS ET SOURCES

Le diisocyanate de toluène (TDI) est un produit chimique d'usage courant. C'est l'une des substances d'amorçage principales dans la production de la mousse souple de polyuréthane. Cette mousse sert surtout dans les industries du meuble, de la literie, du transport et du tapis. D'autres utilisations importantes du produit comprennent la fabrication de revêtements comme les peintures et les vernis et la production d'élastomères, d'adhésifs et d'agents d'étanchéité.

La production de mousses souples de polyuréthane est de loin l'utilisation la plus importante du TDI. On se sert pour cette fin d'un mélange de 80 % de la forme chimique TDI-2,4 et de 20 % de TDI-2,6. On vend également sur le marché le TDI-2,4 pur et un mélange de 65 % de TDI-2,4 et de 35 % de TDI-2,6; toutefois, ces produits ne sont pas d'usage très répandu[1]. On utilise le TDI-2,6 pur comme réactif de laboratoire.

Tout le TDI utilisé au Canada est importé; aucun n'est de fabrication canadienne.

CCOHS/CCHST
250 Main Street E./250 rue Main est.
Hamilton, Ontario, Canada L8N 1H6

II. TOXICOLOGIE

Limites des renseignements sur le TDI

L'effet principal du TDI sur la santé est la sensibilisation des voies respiratoires. On ne sait pas laquelle des deux formes de TDI est la plus toxique, ni quels niveaux de TDI sont susceptibles de causer des problèmes de santé. Les raisons pour cet état de chose sont données ci-dessous.

1. Plusieurs études n'ont pas précisé la forme de TDI ou le mélange des formes utilisés. La substance en cause est souvent appelée simplement «TDI».

2. Dans de nombreuses études effectuées en milieu de travail, on n'a pas précisé les niveaux dans l'air des formes de TDI auxquelles les travailleurs étaient exposés; parfois on attribuait faussement l'exposition au TDI-2,4 seul. On mentionnait, au mieux, la quantité des deux formes chimiques (-2,4 et -2,6) présente dans les substances d'amorçage.

3. Selon des rapports récents, certaines des méthodes utilisées couramment pour déterminer les niveaux de TDI dans l'air ne donnent pas des mesures exactes de la forme TDI-2,6, bien qu'elles conviennent pour la forme TDI-2,4. Cela signifie qu'on a pu sous-estimer de beaucoup les expositions totales au TDI dans certaines études effectuées sur les lieux de travail. Se référer à la rubrique VIII, Echantillonnage et analyse, pour obtenir plus de détails.

Dans le présent document on indiquera la composition du TDI quand celle-ci est connue.

Voies d'exposition
Vapeur : inhalation et contact avec les yeux
Aérosol : inhalation et contact avec la peau ou les yeux
Liquide : ingestion et contact avec la peau ou les yeux
Les principaux risques pour la santé sont reliés à l'inhalation de vapeur ou d'aérosol de TDI.

Pour obtenir des renseignements généraux sur les voies d'exposition aux produits chimiques, consulter la publication du CCHST intitulée «Comment les matières chimiques du milieu de travail pénètrent dans l'organisme»[2].

Effets d'une exposition unique (aiguë) chez l'humain

Effets sur les voies respiratoires

La vapeur ou l'aérosol de TDI peut entraîner l'irritation de toutes les parties des voies respiratoires, à partir du nez jusqu'aux plus petites ramifications des poumons. Les symptômes comprennent une sensation de brûlure ou d'irritation du nez et de la gorge, une sensation d'étouffement et la toux périodique, parfois entraînant la formation de crachat. Il se produit souvent des douleurs dans la région du sternum et dans l'ensemble de la poitrine.

L'exposition à des concentrations plus élevées de vapeur ou d'aérosol peut entraîner la bronchite chimique accompagnée d'une respiration sifflante et laborieuse. Il peut également se produire une inflammation des tissus pulmonaires et du liquide dans les poumons, ce qui s'est avéré mortel dans certains cas rares[3]. Ces symptômes peuvent apparaître plusieurs heures après l'exposition et peuvent durer pendant plusieurs semaines. La plupart des victimes se remettent complètement d'une exposition à court terme[4].

Les effets irritants se produisent assez fréquemment à des niveaux de TDI supérieurs à 0,1 ppm; ils sont plutôt rares à des niveaux inférieurs à 0,03 ppm. Ces effets pourraient également être fonction du temps : une exposition plus longue à un faible niveau de TDI peut produire les mêmes effets qu'une exposition courte à une concentration élevée[4].

Les effets suivants se sont produits chez des personnes exposées pendant 30 minutes à trois préparations différentes de TDI (TDI-2,4, TDI-2,6, mélange de 65 % de TDI-2,4 et de 35 % de TDI-2,6) :

Concentration de la vapeur (ppm)	Effets
0,01 et 0,02	Aucune odeur ni irritation décelable.
0,05	Odeur décelable pour les personnes exposées.
0,05 – 0,1	Légère irritation des yeux, du nez et de la gorge.
0,1	Des sécrétions oculaires et nasales chez certaines personnes.

CCOHS/CCHST
250 Main Street E./250 rue Main est.
Hamilton, Ontario, Canada L8N 1H6

Concentration de la vapeur (ppm)	Effets
0,5	Des sécrétions oculaires et nasales chez toutes les personnes exposées.
1,3 (mélange 65:35, durée de l'exposition : 10 minutes)	Sécrétion oculaire très élevée, paupières enflées, rougeur et inflammation des tissus sensibles autour des yeux (conjonctivite). Quelques heures plus tard, inflammation des muqueuses des voies respiratoires accompagnée de toux.

Le TDI-2,6 était plus irritant que le TDI-2,4[5].

Effets sur la peau
Les isocyanates réagissent avec les protéines et l'humidité de la peau[7]. Le contact direct avec du TDI liquide cause une inflammation marquée de la peau[3]. Le contact prolongé peut occasionner des rougeurs, de l'enflure et des ampoules. Si un tel contact est répété la peau sera brûlée. Les isocyanates provoquent une décoloration de la peau[8]. La vapeur de TDI et les aérosols causent une irritation de la peau. Généralement, ceci ne se produit qu'à des niveaux plus élevés que ceux qui occasionnent des symptômes au niveau des voies respiratoires[3].

Effets sur les yeux
Les éclaboussures de TDI liquide dans l'oeil entraînent l'irritation grave, la conjonctivite et le larmoiement des yeux[3]. La réaction de l'isocyanate avec le liquide oculaire cause des lésions[7]. L'application de TDI liquide sur les yeux de lapins produit l'obscurcissement persistant de la partie antérieure de l'oeil[9].

Des concentrations de vapeur supérieures à 0,05 ppm peuvent entraîner des sensations de piqûre, de brûlure ou de picotement de l'oeil[5].

L'exposition à des concentrations élevées de vapeur d'isocyanate peut entraîner la formation de cristaux solides dans le liquide oculaire qui causent l'irritation des yeux par action mécanique plusieurs heures après l'exposition[7].

CCOHS/CCHST
250 Main Street E. 250 rue Main est.
Hamilton, Ontario, Canada L8N 1H6

Ingestion
On ne dispose d'aucun renseignement concernant les effets sur les humains d'une ingestion de TDI seulement. On a signalé plusieurs effets à la suite de deux tentatives de suicide par ingestion de TDI liquide et de chlorure de méthylène. Ces effets comprenaient le coma, l'état de choc, le ralentissement du rythme cardiaque et l'accumulation d'acide dans l'organisme, accompagnée de la mort des cellules recouvrant l'intestin et d'effets sur les globules rouges. On ne connaît pas la proportion des dommages attribuable au TDI[10].

Après avoir administré du TDI-2,4 à des rats, par tube gastrique, on a observé une corrosion de l'estomac et de l'intestin et des lésions au foie.

Effets sur le système nerveux
On a attribué certains effets sur le système nerveux aux expositions à court terme à des concentrations élevées de TDI. Les symptômes comprenait l'insomnie, la perte des réflexes rotulien et achiléen, les névroses d'angoisse, la dépression, l'irritabilité, des symptômes psychosomatiques et des troubles de mémoire. Le plus souvent, il s'agissait d'une exposition mixte au TDI et à d'autres produits chimiques, ce qui empêchait d'établir clairement un lien entre les effets et l'exposition au TDI seulement[1,11].

Le TDI affecte certaines enzymes qui jouent un rôle dans la transmission des influx nerveux. L'action possible du TDI sur le système nerveux peut en partie expliquer certains effets sur les voies respiratoires causés par le TDI[4].

Effets d'une exposition prolongée

Effets sur le système respiratoire
La sensibilisation des voies respiratoires, qui se distingue de l'irritation, peut se produire chez les personnes qui utilisent le TDI. Les individus sensibilisés peuvent réagir en présence de niveaux très faibles de TDI dans l'air qui n'ont aucun effet sur les personnes non sensibilisées; des symptômes peuvent apparaître chez les personnes sensibilisées à des niveaux de TDI inférieurs à 0,001 ppm, ce qui est bien au-dessous des limites d'exposition en milieu de travail actuellement en vigueur[12].

On ne sait pas de façon certaine si la sensibilisation peut se produire après une première exposition au TDI. Habituellement, les symptômes de sensibilisation des voies respiratoires apparaissent après des expositions répétées au produit dans l'air[3,9,12]. Ils semblent plus susceptibles de se produire par suite d'expositions

CCOHS/CCHST
250 Main Street E./250 rue Main est.
Hamilton, Ontario, Canada L8N 1H6

brèves à des concentrations élevées comme celles qui se produisent lors de déversement accidentel[4].

Les premiers symptômes peuvent ressembler à ceux d'un rhume ou d'un cas léger de fièvre des foins[9]. La sensibilisation peut également ressembler à l'asthme bronchique. Les symptômes courants comprennent la respiration sifflante ou laborieuse, la difficulté à respirer, la sensation de crispation dans la poitrine, la toux (parfois avec crachat) et l'essoufflement. Ces effets sont reliés au rétrécissement des conduits des poumons. D'autres symptômes possibles comprennent l'inflammation des yeux et du nez, l'écoulement nasal, la fièvre, les frissons, un malaise général, des maux de tête, la fatigue et des douleurs articulaires. Lorsque les symptômes se produisent la nuit, il peut y avoir des difficultés à respirer en position couchée (orthopnée). Certains cas ont été assez graves pour nécessiter l'hospitalisation de la victime[4,6,11,13,14,15]

Les symptômes peuvent apparaître immédiatement (moins d'une heure après l'exposition) ou mettre plusieurs heures à se manifester[4,11,15]. Il arrive assez souvent que les symptômes apparaissent une fois les travailleurs partis après la journée de travail, ce qui peut compliquer l'établissement d'une relation de cause à effet entre les symptômes et l'exposition en milieu de travail.

D'après certaines études, entre 2 et 20 % des employés de certains lieux de travail ont été sensibilisés au TDI[9].

Ceux qui sont sensibilisés et qui continuent à être exposés au TDI au cours de leur travail ont tendance à souffrir des symptômes plus rapidement après chaque exposition. Le nombre et la gravité des symptômes peuvent augmenter. De plus, il faut à ces personnes plus de temps pour se remettre après que l'exposition a cessé[11,13,14].

Il existe des rapports contradictoires concernant les individus sensibilisés qui cessent d'être exposés au TDI. Certains continuent à éprouver une réduction des fonctions pulmonaires et à souffrir de toux, de bronchite chronique et de respiration sifflante ou laborieuse pendant plusieurs années[6,15]. D'autres se remettent complètement en l'espace de quelques mois[4].

Les causes de la sensibilisation des voies respiratoires au TDI sont encore mal comprises; cependant, les réponses du système immunitaire de l'organisme semblent y être pour quelque chose. Aussi bien les personnes sujettes aux allergies que celles qui ne le sont pas peuvent être sensibilisées au TDI[4,12].

CCOHS/CCHST
250 Main Street E./250 rue Main est.
Hamilton, Ontario, Canada L8N 1H6

La sensibilisation croisée entre différents produits chimiques à base d'isocyanate peut se produire. Des personnes qui avaient été sensibilisées au TDI ont manifesté des symptômes de sensibilisation au MDI (isocyanate de méthylène biphényle) et au HDI (hexaméthylène diisocyanate-1,6) sans qu'il y ait eu d'exposition connue au MDI ou au HDI[9,11]. On ne sait pas clairement si la sensibilisation croisée peut se produire avec des produits qui ne sont pas à base d'isocyanate.

On ne peut pas se prononcer sur le niveau de TDI auquel une personne doit être exposée pour être sensibilisée. Généralement il semble que la concentration de TDI dans l'air soit en relation directe avec le nombre de personnes sensibilisées.

La diminution progressive de la capacité pulmonaire peut se produire chez des personnes exposées pendant des années à de faibles niveaux de TDI en milieu de travail. C'est ce qui s'est produit chez des travailleurs exposés à des concentrations moyennes aussi faibles que 0,002 à 0,003 ppm. Bien que des symptômes de troubles respiratoires ne se soient pas manifestés chez tous les travailleurs, l'effet a été détecté au moyen d'épreuves fonctionnelles pulmonaires[4,6].

Dans d'autres études portant sur des employés exposés pendant des périodes allant jusqu'à dix années à des niveaux moyens d'isocyanate d'environ 0,003 ppm au moins, les réductions de la capacité pulmonaire n'étaient pas plus importantes que la normale.

On peut ne pas connaître les niveaux exacts auxquels les travailleurs sont exposés, ce qui peut entraîner des problèmes dans ce genre d'étude[4].

Certains composés d'amines qui servent de catalyseurs dans la production de mousses de polyuréthane peuvent également causer des symptômes de troubles respiratoires chez les ouvriers[6].

Effets sur la peau

Le contact répété de la peau avec le TDI liquide peut entraîner la sensibilisation de la peau, bien que ceci se produise assez rarement[3,9,16]. La sensibilisation de la peau est une réaction allergique qui se produit après plusieurs semaines ou mois de manipulation d'une substance donnée. Une fois qu'une personne est sensibilisée à la substance, le contact avec une quantité minime produit des poussées de dermatite accompagnée de symptômes comme la rougeur de la peau, des démangeaisons, des éruptions et

CCOHS/CCHST
250 Main Street E./250 rue Ma
Hamilton, Ontario, Canada L8

de l'enflure; ces symptômes peuvent alors se propager à partir des mains ou des bras jusqu'au visage et au reste du corps.

Certaines personnes ont souffert d'éruptions cutanées répandues qui ont duré jusqu'à 1-1/2 semaines après avoir inhalé du TDI, sans qu'il y ait de contact direct de la peau avec le TDI liquide[17].

Effets sur la reproduction
Il n'existe aucune étude touchant les effets du TDI sur la reproduction humaine ou animale.

Effets cancérogènes
On ne dispose d'aucun rapport selon lequel le TDI causerait le cancer chez l'humain. Il existe plusieurs études de laboratoire ayant donné des résultats contradictoires quant aux effets cancérogènes du TDI et à sa capacité de causer des dommages génétiques (mutations).

Des rats et des souris ont inhalé 0, 0,05 et 0,15 ppm de TDI de qualité industrielle (renfermant 80 % de TDI-2,4 et 20 % de TDI-2,6), six heures par jour, cinq jours par semaine pendant environ deux années. Le TDI n'a pas causé de cancer chez les rats soumis à cette expérience[18].

Dans une autre étude des rats et des souris ont reçu des doses quotidiennes très élevées de TDI (86 % de TDI-2,4 et 14 % de TDI-2,6) pendant environ deux années. On a mélangé le TDI avec de l'huile de maïs qu'on a fait ingérer aux animaux par un tube qui passait de la bouche à l'estomac. Diverses tumeurs se sont développées chez les rats mâles et femelles et chez les souris femelles; on n'a pas observé de tumeur chez les souris mâles[19]. Cette étude indique que le TDI cause le cancer lorsqu'il est administré quotidiennement à doses élevées pendant toute la vie des animaux; l'étude est cependant peu significative pour ce qui est des expositions normales en milieu de travail qui se produisent par inhalation de concentrations beaucoup plus faibles.

Le TDI-2,4 n'a pas causé de mutation génétique au cours de tests à court terme sur des bactéries (test d'Ames); un mélange de 80 % de TDI-2,4 et de 20 % de TDI-2,6 a causé des mutations génétiques lorsqu'on a appliqué le même système d'épreuve[1].

Les résultats de tests sur des animaux (épreuve du micronucléus) ont démontré que le TDI (80 % de TDI-2,4 et 20 % de TDI-2,6) n'avait pas causé de dommage chromosomique chez les rats et les souris[18]. Le TDI-2,4 n'a pas causé de dommage chromosomique à

CCOHS/CCHST
250 Main Street E./250 rue Main est.
Hamilton, Ontario, Canada L8N 1H6

des cellules pulmonaires humaines ni à des cellules rénales de hamsters (test de transformation des cellules)[1]. On ne connaît pas la signification de ces tests à court terme pour les personnes exposées au TDI en milieu de travail.

Données sur la toxicité chez les animaux

La capacité toxique relative d'un composé peut être évaluée à partir de la DL_{50} ou de la CL_{50}, ou d'autres valeurs qui sont obtenues au cours de tests sur des animaux. La DL_{50} est la quantité de substance (poids de la substance/poids de l'animal) nécessaire pour tuer la moitié (50 %) de la population soumise aux tests. La CL_{50} est la concentration dans l'air qui tue la moitié des animaux après une exposition de 4 heures ou de toute autre période indiquée. Les animaux utilisés sont d'habitude des rats, des souris ou d'autres rongeurs. L'exposition se fait habituellement par voie orale (par la bouche), cutanée (à travers la peau), ou par inhalation (respiration des vapeurs).

Pour le diisocyanate de toluène, les doses toxiques sont :

	Forme de TDI		
	TDI-2,4	Mélange de 80 % de TDI-2,4 : 20 % de TDI-2,6	Composition du TDI non précisée
DL_{50} (rat, voie orale)	5 800 mg/kg	supérieure à 4 000 mg/kg	3 060-6 170 mg/kg
DL_{50} (lapin, voie orale)			10 000 mg/kg
CL_{50} (lapin, inhal.)	1,5 ppm/3 h		11 ppm/4 h
CL_{50} (cobaye, inhal.)	13 ppm/3 h		13 ppm/4 h
CL_{50} (rat, inhal.)			14-50 ppm/4 h
CL_{50} (souris, inhal.)			10 ppm/4 h
CL_{50} (rat, inhal.)			8 ppm/1 h

Aucune donnée disponible pour le TDI-2,6.

Pour obtenir plus de renseignements généraux au sujet de la DL_{50}, consulter la publication du CCHST intitulée «Qu'est-ce que la DL_{50}?»[20].

Le TDI produit des effets semblables chez les humains et les animaux. Il cause l'irritation des voies respiratoires chez les animaux de laboratoire[3,4]. Le TDI-2,6 est aussi irritant chez les souris que le TDI-2,4[21]. Le TDI peut également entraîner la sensibilisation des voies respiratoires des animaux de laboratoire. La sensibilisation des voies respiratoires s'est manifestée chez les cobayes soit par suite de

CCOHS/CCHST
250 Main Street E. 250 rue Main est.
Hamilton, Ontario, Canada L8N 1H6

l'inhalation de concentrations de TDI supérieures à 0,12 ppm, soit par suite d'un contact de la peau avec le TDI liquide seulement. La sensibilisation de la peau peut se produire chez les animaux par suite d'une application directe de TDI sur leur peau[1,4].

III. RISQUES D'INCENDIE ET D'EXPLOSION

Le TDI est ininflammable dans des conditions normales, mais en présence d'un incendie ou d'une source de chaleur assez intense pour entraîner la vaporisation du liquide il brûlera avec une flamme dégageant une fumée épaisse. Le monoxyde de carbone, des oxydes d'azote et des quantités infimes de cyanure d'hydrogène peuvent se former.

Le point d'éclair est l'indice principal de la facilité avec laquelle une substance peut s'enflammer ou exploser. Le point d'éclair est essentiellement la plus basse température à laquelle le liquide peut «brûler», c'est-à-dire s'évaporer suffisamment pour former un mélange inflammable ou explosif de vapeurs et d'air. Les points d'éclair du TDI-2,4 pur et des mélanges 80:20 et 65:35 sont 127 °C (261 °F) en vase clos[8]. On a signalé que le TDI-2,6 pur avait un point d'éclair supérieur à 110 °C (230 °F).

Les autres indices importants du risque d'incendie sont les limites d'inflammabilité (ou d'explosibilité). On appelle limite inférieure d'explosibilité (LIE) ou limite inférieure d'inflammabilité (LII) la plus faible concentration de vapeur dans l'air qui peut brûler ou exploser. Celle-ci est d'environ 0,9 % (9 000 ppm) de TDI-2,4 ou de mélanges 80:20 ou 65:35. La concentration la plus élevée de vapeur dans l'air qui peut brûler ou exploser est appelée limite supérieure d'explosibilité (LSE) ou limite supérieure d'inflammabilité (LSI), ce qui correspond à environ 9,5 % (95 000 ppm) de TDI-2,4 pur ou de mélanges 80:20 et 65:35[8].

Produits extincteurs
Dans le cas d'incendie en présence du TDI, se servir d'extincteurs au dioxyde de carbone, à poudre chimique, à mousse ou à vaporisation d'eau. Certaines poudres chimiques peuvent produire de la mousse lorsqu'on les utilise. Utiliser de grandes quantités d'eau ou de mousse à base d'eau. Utiliser les extincteurs avec précaution car il peut se produire une réaction vigoureuse entre l'eau ou la mousse à base d'eau et le TDI chauffé[8].

CCOHS/CCHST
250 Main Street E./250 rue Main est.
Hamilton, Ontario, Canada L8N 1H6

Le TDI se décompose à des températures supérieures à 177 °C (350 °F) en dégageant du dioxyde de carbone gazeux dont la pression s'accumule dans les contenants fermés, entraînant la possibilité d'une rupture explosive. Se servir d'eau froide pour refroidir les contenants surchauffés par un incendie[22].

Réactivité chimique
Le TDI réagit sans violence avec l'eau aux températures normales de la pièce pour former des solides relativement non toxiques et non réactifs et du dioxyde de carbone. A des températures supérieures à 50 °C (122 °F), la réaction devient de plus en plus vigoureuse et peut même être violente. Le produit réagit violemment avec les amines, les bases fortes, les acides et les alcools et peut libérer une forte chaleur[8,22]. Le TDI réagit également avec les surfactants, par exemple les détersifs non ioniques et les catalyseurs organométalliques comme les composés organostanniques. Le TDI corrodera quelque peu le zinc et le cuivre et leurs alliages ainsi que l'aluminium[8,22] et peut s'attaquer à plusieurs substances en plastique et en caoutchouc et les rendre fragiles[8].

La polymérisation peut se produire si on chauffe le TDI à plus de 45 °C (113 °F) pendant des périodes prolongées. La chaleur et les sous-produits de cette réaction pourraient faire éclater les contenants scellés.

IV. LIMITATION DE L'EXPOSITION

La meilleure façon de prévenir l'exposition au TDI consiste à élaborer des méthodes de travail et des mesures d'ingénierie efficaces. Les principales mesures de limitation sont :

- Substitution
- Isolation
- Confinement
- Evacuation locale des émanations
- Ventilation de la zone
- Méthodes de travail
- Hygiène personnelle
- Equipement de protection individuelle

On peut appliquer une ou plusieurs de ces mesures à la fois dans une situation donnée. Il est habituellement nécessaire d'étudier le milieu de travail et d'envisager les exigences techniques des méthodes de travail avant de procéder à des changements importants. On devrait procurer aux travailleurs une formation régulière afin de les tenir au courant des risques reliés au travail et des méthodes de travail, y compris la marche à suivre en cas d'urgence.

CCOHS/CCHST
250 Main Street E./250 rue Main est.
Hamilton, Ontario, Canada L8N 1H6

Utiliser autant que possible des systèmes de manutention complètement enfermés. Il pourra être nécessaire d'utiliser l'aspiration locale au cours d'opérations comme la pesée, la distribution et le mélange des substances renfermant du TDI et au cours de certaines opérations de pulvérisation, de moulage et de vulcanisation de mousses et de caoutchoucs. Apporter suffisamment d'air frais dans la zone de travail pour remplacer l'air évacué par les systèmes de ventilation. Concevoir et entretenir tous les systèmes de limitation de façon à maintenir les niveaux de TDI le plus bas possible.

Les méthodes privilégiées de limitation comprennent la substitution d'un produit moins dangereux au TDI (si c'est possible) et la modification des mesures d'ingénierie. L'équipement de protection individuelle peut également être efficace contre les expositions au TDI. Dans certaines situations, comme par exemple le travail en espace clos et certaines opérations d'entretien où les mesures d'ingénierie et la ventilation efficaces ne peuvent être appliquées, le seul recours est l'utilisation d'équipement individuel assurant la protection des travailleurs.

Vêtements protecteurs

Porter des vêtements de protection (gants, combinaison, bottes, etc.) au besoin pour prévenir le contact de la peau avec le TDI liquide. Les vêtements en alcool polyvinylique (PVA), en polyéthylène chloré (PEC) et en caoutchouc nitrile protègent adéquatement contre la pénétration et la dégradation des vêtements par le TDI. D'autres matériaux procurant une protection adéquate comprennent le butyl, le caoutchouc naturel, le néoprène, le nitrile/chlorure de polyvinyle et le Viton[23]. Evaluer l'efficacité des vêtements protecteurs dans des conditions réelles d'utilisation et entretenir les vêtements avec soin.

Enlever rapidement tout vêtement contaminé au TDI et le placer dans un contenant fermé. Jeter le vêtement ou le décontaminer et le laver avant de le réutiliser. Décontaminer les vêtements pendant une heure avant de les laver en les plaçant dans une solution renfermant de 4 à 8 % d'hydroxyde d'ammonium, 2 % de détersif liquide et de 90 à 94 % d'eau[8].

Porter des lunettes de sécurité anti-éclaboussures pour protéger les yeux. Un écran facial pourra également être nécessaire.

Porter une combinaison, des gants et des chaussures ou des bottes de protection ainsi qu'un appareil respiratoire approprié pour tout travail effectué près des opérations de pulvérisation non pourvues de

CCOHS/CCHST
250 Main Street E./250 rue Main est.
Hamilton, Ontario, Canada L8N 1H6

ventilation adéquate ou près des traînées de vaporisation[11]. Prévoir une douche de sécurité et une douche oculaire partout où on utilise du TDI.

Protection des voies respiratoires
Les points à considérer avant de décider d'une méthode de protection des voies respiratoires comprennent :

Choix de l'appareil respiratoire approprié
Ajustement de l'appareil au visage
Entretien de l'appareil
Formation du personnel

Ces facteurs sont décrits de façon plus détaillée dans la norme Z94.4 de l'ACNOR, «Choix, entretien et utilisation des appareils respiratoires», que l'on peut obtenir en s'adressant à l'Association canadienne de normalisation.

Le NIOSH[24] recommande les mesures de protection suivantes pour le TDI-2,4 :

Concentrations inférieures ou égales à 0,05 ppm (0,36 mg/m^3) :
Tout appareil respiratoire (AR) à adduction d'air*; ou
Tout AR autonome*.

Concentrations inférieures ou égales à 0,125 ppm (0,89 mg/m^3) :
Tout AR à adduction d'air fonctionnant en mode continu*.

Concentrations inférieures ou égales à 1 ppm (7,11 mg/m^3) :
Tout AR autonome muni d'un écran facial; ou
Tout AR à adduction d'air muni d'un écran facial.

Concentrations inférieures ou égales à 10 ppm (71,1 mg/m^3) :
Tout AR à adduction d'air muni d'un écran facial et fonctionnnant à demande de pression ou selon d'autres modes de pression positive.

* La substance entraînerait l'irritation ou des lésions oculaires. Il pourra être nécessaire d'utiliser un dispositif de protection des yeux.

CCOHS/CCHST
250 Main Street E. 250 rue Main est.
Hamilton, Ontario, Canada L8N 1H6

Situation d'urgence ou entrée prévue dans des concentrations inconnues ou dans des conditions immédiatement dangereuses pour la vie ou la santé (IDLH)** :
Tout AR autonome muni d'un écran facial et fonctionnant à demande de pression ou selon d'autres modes de pression positive; ou
Tout AR à adduction d'air muni d'un écran facial et fonctionnant à demande de pression ou selon d'autres modes de pression positive, combiné avec un AR autonome auxiliaire fonctionnant à demande de pression ou selon d'autres modes de pression positive.

Evacuation :
Tout AR à purification d'air muni d'un écran facial (masque à gaz) et d'une cartouche pour vapeurs organiques portée devant ou derrière la tête ou sous le menton; ou
Tout AR autonome approprié d'évacuation.

**Aux fins de la sélection des appareils respiratoires, on définit le IDLH (Immediately Dangerous to Life or Health) comme étant la concentration maximum à laquelle on peut rester exposé pendant 30 minutes sans éprouver des symptômes qui empêcheraient d'évacuer ni subir d'effets irréversibles sur la santé. Pour le TDI dans l'air, la concentration IDLH est 10 ppm (71,1 mg/m^3).

Note : Ces recommandations s'appliquent seulement aux appareils approuvés par le NIOSH/MSHA.

V. MANUTENTION ET ENTREPOSAGE DE PETITES QUANTITÉS

Entreposer le TDI dans des contenants en métal étiquetés et fermés hermétiquement, dans un endroit sec et bien aéré, à l'abri de la lumière du jour directe et à l'écart de substances qui pourraient réagir chimiquement avec le TDI. Tenir les contenants éloignés de la chaleur et des sources d'ignition et les protéger de dommages. Suivre les recommandations du fabricant quant à la température d'entreposage. Les zones d'entreposage devraient avoir des planchers qui n'absorbent pas les liquides répandus et on devrait les circonscrire de remblais afin de contenir tout déversement. Envisager l'installation d'équipement de détection des fuites et d'alarme.

CCOHS/CCHST
250 Main Street E./250 rue Main est.
Hamilton, Ontario, Canada L8N 1H6

Entreposer le TDI en petites quantités. Ne permettre qu'aux personnes qualifiées d'avoir accès à la zone d'entreposage, qui doit être située à l'écart des zones achalandées de travail. Placarder des affiches d'avertissement appropriées et inspecter les zones d'entreposage régulièrement afin de déceler tout défaut, comme par exemple des contenants percés.

Ne pas se servir d'eau ou de vapeur pour réchauffer les tonneaux qui renferment du TDI gelé ou cristallisé. Les laisser plutôt atteindre la température normale de la pièce (21 °C) dans un endroit chaud et bien aéré[16].

Utiliser le TDI en quantités minimales dans des endroits bien aérés affectés à cette fin. Ne pas l'utiliser près des sources de chaleur ou des étincelles. Se servir de contenants étiquetés et les garder fermés lorsqu'ils ne servent pas. Protéger les contenants de dommages. Ne pas refermer hermétiquement les contenants qu'on soupçonne de contenir du TDI contaminé. Eviter autant que possible de manipuler le TDI dans des récipients ouverts. Porter des lunettes de sécurité et des vêtements et un appareil respiratoire convenant au travail à effectuer. Les contenants vides peuvent contenir des résidus du produit qui présentent certains risques. Décontaminer les tonneaux vides en les remplissant d'une des solutions suivantes :

i) 4-8 % d'hydroxyde d'ammonium, 2 % de détersif liquide, 90-94 % d'eau[8]

ii) 20 % de surfactif non ionique (comme le TMN-10* de la Union Carbide), 80 % d'eau[22]

iii) 5 % de carbonate de sodium, 95 % d'eau[16]

Laisser les tonneaux renfermant de la solution de décontamination non couverts ou *partiellement* couverts dans un endroit bien aéré à l'extérieur pendant au moins 24 heures[16,22]. Cette solution réagit avec le TDI, libérant du dioxyde de carbone gazeux qui pourrait faire éclater tout contenant hermétiquement fermé.

Décontaminer (au moyen des solutions i ou ii) et nettoyer le matériel servant à manipuler le TDI après avoir utilisé le produit.

*Ce produit est mentionné à titre d'exemple seulement. Le fait de le mentionner dans le présent document ne constitue pas l'approbation définitive de son utilisation ou de son efficacité par le Centre canadien d'hygiène at de sécurité au travail.

CCOHS/CCHST
250 Main Street E./250 rue Main est.
Hamilton, Ontario, Canada L8N 1H6

Eliminer les solutions de décontamination selon les règlements locaux concernant l'environnement.

En général on doit entreposer et manipuler le TDI de façon à réduire au minimum le risque de déversement et la libération de vapeur ou de particules dans le milieu de travail.

Nettoyage et élimination
Le TDI est une substance qui peut être très dangereuse. Les expositions reliées au déversement de TDI peuvent être élevées et entraîner de graves problèmes de santé. On devrait établir au préalable la marche à suivre en cas d'urgence (par ex. déversement ou fuite). Des équipes formées devraient se tenir prêtes à s'occuper d'urgences. Consulter le fournisseur ou le fabricant pour obtenir des conseils au sujet des situations d'urgence.

Le personnel lui-même peut s'occuper de déversement de petites quantités en se servant du matériel se trouvant sur place. Un déversement de grandes quantités nécessitera le recours à des sources extérieures comme le fournisseur/fabricant ou les services de police ou d'incendie. Dans les cas d'urgence au cours du transport de TDI, appeler le Centre canadien d'urgence–transport des marchandises dangereuses (CANUTEC) à frais virés au (613) 996-6666, 24 heures par jour, sept jours par semaine y compris les jours fériés.

Il peut être utile de prendre les mesures suivantes en cas d'un déversement. Evacuer la zone de déversement. Fournir de l'aide aux blessés ou aux personnes contaminées. Interdire l'accès aux personnes non autorisées jusqu'à ce que le nettoyage soit terminé. Réduire au minimum l'exposition au TDI en portant de l'équipement de protection individuelle, y compris un appareil respiratoire approprié. Avertir les autorités environnementales en cas de déversement de TDI dans l'environnement.

Eliminer toute source d'ignition et aérer la zone de déversement. Ne pas toucher au produit répandu. Si on peut le faire sans danger, arrêter ou réduire la fuite; transporter les contenants percés à l'extérieur ou dans un endroit isolé bien aéré et transvaser le produit dans un contenant propre et en bon état. Empêcher le produit de se répandre ou de pénétrer dans les égouts ou des espaces clos au moyen de remblais de terre, de sable ou de substances absorbantes non réactives vendues sur le marché. Le TDI liquide présent dans les tuyaux d'évacuation peut réagir avec l'eau pour former des résidus, entraînant ainsi un blocage. Les mousses anti-incendie à base de

CCOHS/CCHST
250 Main Street E./250 rue Main est.
Hamilton, Ontario, Canada L8N 1H6

protéine peuvent empêcher l'accumulation de vapeurs d'isocyanate au-dessus de grandes quantités de TDI déversé qu'on ne peut pas décontaminer immédiatement[8].

Décontaminer le produit déversé au moyen d'une solution de décontamination (voir i ou ii dans la rubrique Entreposage et manutention). Le poids total de la solution de décontamination doit être supérieur au poids du TDI déversé. La réaction de la solution avec le TDI dégage de la chaleur et du dioxyde de carbone gazeux. Vider les résidus du nettoyage dans des contenants propres, intacts, étiquetés et non couverts.

Déversement de petites quantités : couvrir le produit répandu au moyen de sable, de terre ou d'une substance absorbante non réactive. Tout en remuant, verser lentement la solution de décontamination sur le produit répandu. Laisser la réaction se poursuivre pendant 10 minutes. Ramasser tous les résidus au moyen d'une pelle et les verser dans des contenants ouverts, puis transporter les contenants dans un endroit sûr et bien aéré.

Déversement de grandes quantités : demander l'aide des services de police et d'incendie ainsi que du fournisseur de TDI, surtout s'il n'est pas pratique de procéder à la décontamination sur place.

Verser avec précaution davantage de solution de décontamination dans chaque contenant ouvert renfermant des résidus de déversement afin d'assurer la réaction complète de tout le TDI. Entreposer les contenants non couverts ou *partiellement* couverts pendant au moins 24 heures avant d'éliminer le produit. Laver la zone de déversement à grande eau ou au moyen de grandes quantités de solution de décontamination. Décontaminer le matériel d'urgence. Analyser l'air pour voir s'il reste des vapeurs de TDI. Reprendre les opérations habituelles une fois qu'on a rétabli des conditions de travail sûres[7,8].

Solidification du produit répandu : enlever le produit au moyen de sablage ou de traitement à solvant chloré suivi d'une décontamination ordinaire. Porter des vêtements de protection et des appareils respiratoires[7].

Consulter les autorités environnementales de la région avant d'éliminer des substances renfermant du TDI.

CCOHS/CCHST
250 Main Street E. 250 rue Main est.
Hamilton, Ontario, Canada L8N 1H6

VI. PREMIERS SOINS

Mesures générales de premiers soins recommandées en cas d'intoxication au diisocyanate de toluène :

Inhalation
Prendre les précautions d'usage en vue d'assurer sa propre sécurité avant d'entreprendre un sauvetage, par exemple porter de l'équipement de protection individuelle et faire appel au système de compagnonnage. Supprimer la source de contamination ou transporter la victime au grand air. Obtenir des soins médicaux immédiatement.

Peau
Eviter tout contact direct avec ce produit chimique. Au besoin, porter des gants étanches de protection et un appareil respiratoire. Retirer les vêtements, les chaussures et les articles de cuir contaminés (par ex. bracelets de montre, ceintures) et les placer dans un contenant. Fermer le contenant. Sans délai, laver les régions contaminées au moyen d'un doux courant d'eau tiède pendant au moins 20 minutes. Si l'irritation persiste, laver doucement et à fond avec de l'eau et un savon non abrasif. Obtenir des soins médicaux immédiatement.

Yeux
Rapidement éponger ou enlever doucement le surplus du produit. Laver immédiatement l'oeil contaminé au moyen d'un courant doux d'eau tiède pendant 20 minutes tout en écartant la paupière. Obtenir des soins médicaux immédiatement.

Ingestion
Ne jamais rien donner par la bouche si la victime perd rapidement conscience ou si elle est inconsciente ou prise de convulsions. Lui rincer la bouche à fond avec de l'eau. NE PAS PROVOQUER LE VOMISSEMENT. Faire boire à la victime environ 250 mL (8 oz) d'eau afin de diluer le produit dans l'estomac. S'il se produit des vomissements spontanés, faire pencher la victime vers l'avant pour réduire le risque d'aspiration du TDI dans les poumons. Donner de nouveau la même quantité d'eau. Obtenir des soins médicaux immédiatement.

Note : Consulter un médecin et le centre antipoisons le plus proche pour tous les cas d'ingestion ou de contact avec les yeux et tous les cas, sauf les cas très bénins, d'inhalation ou de contact avec la peau.

CCOHS/CCHST
250 Main Street E. 250 rue Main est.
Hamilton, Ontario, Canada L8N 1H6

Toutes les mesures d'urgence devraient être revues périodiquement par un médecin qui connaît le produit et ses utilisations en milieu de travail.

VII. LIMITES D'EXPOSITION

De nombreuses réglementations canadiennes recommandent des limites d'exposition proches des seuils admissibles d'exposition (SAE) établis annuellement par l'American Conference of Governmental Industrial Hygienists (ACGIH). Dans le cas du TDI-2,4, les SAE pour 1986-1987 sont[25] :

1. Seuil admissible d'exposition - moyenne pondérée sur le temps (SAE-MPT) =
   0,005 partie par million (ppm) ou
   0,04 milligramme par mètre cube (mg/m^3) :

Il s'agit de «la concentration moyenne pondérée sur le temps pour une journée normale de travail de 8 heures et une semaine de travail de 40 heures, à laquelle presque tous les travailleurs peuvent être exposés de façon répétée, jour après jour, sans effets néfastes.»

2. Seuil admissible d'exposition - limite d'exposition à court terme (SAE-LECT) =
   0,02 partie par million (ppm) ou
   0,15 milligramme par mètre cube (mg/m^3) :

«La LECT est définie comme une exposition moyenne pondérée sur le temps pour 15 minutes, qui ne doit jamais être dépassée pendant une journée de travail, même lorsque la moyenne pondérée sur le temps pour 8 heures ne dépasse pas le SAE. L'exposition à la LECT ne devrait pas dépasser 15 minutes ni être répétée plus de quatre fois par jour. Il doit y avoir un intervalle d'au moins 60 minutes entre des expositions successives à la LECT.»

«Il ne s'agit pas d'une limite d'exposition indépendante, mais plutôt d'une façon de compléter la moyenne pondérée sur le temps (MPT) dans les cas connus d'intoxication aiguë par une substance dont la toxicité est surtout de nature chronique. L'utilisation des LECT n'est recommandée que lorsque des effets toxiques ont été signalés chez des humains ou des animaux après une exposition brève à des concentrations élevées.»

CCOHS/CCHST
250 Main Street E./250 rue Main est.
Hamilton, Ontario, Canada L8N 1H6

Certaines réglementations canadiennes ont adopté tel quel l'ensemble complet des seuils admissibles d'exposition (SAE) recommandés par l'ACGIH pour les substances chimiques. Dans certaines autres, ces valeurs ne sont utilisées que comme guides de référence dans la limitation des substances contaminantes de l'air. D'autres encore spécifient les limites d'exposition pour les produits chimiques, y compris le diisocyanate de toluène. Comme ces limites sont établies, interprétées et appliquées de façons différentes par les diverses administrations ayant juridiction sur ces questions, il est recommandé de consulter les organismes gouvernementaux compétents dans chaque région. La Colombie-Britannique et l'Ontario ont établi des règlements précis limitant l'exposition aux isocyanates.

Selon la préface de la brochure de l'ACGIH[26] :

«Le seuil admissible d'exposition correspond aux concentrations de substances dans l'air et représente des conditions auxquelles on estime que presque tous les travailleurs peuvent être exposés jour après jour, sans être affectés. Cependant, comme la sensibilité varie fortement d'une personne à l'autre, un faible pourcentage des travailleurs peuvent ressentir des malaises après une exposition à des concentrations égales ou inférieures au seuil admissible pour certaines substances; une proportion encore plus faible d'individus déjà sensibilisés peuvent être affectés plus sérieusement par l'aggravation d'un trouble déjà existant ou par l'apparition d'une maladie professionnelle.»

«Les seuils admissibles d'exposition sont basés sur les meilleurs renseignements provenant de l'expérience industrielle, d'études expérimentales chez l'humain et d'études chez les animaux et, lorsque c'est possible, de l'ensemble des trois.»

«Le SAE-MPT doit servir de guide pour limiter les dangers pour la santé. Il ne constitue pas une limite entre les concentrations ne présentant pas de dangers et les concentrations dangereuses.»

Propriétés perceptibles du TDI au niveau limite d'exposition
Certaines substances dégagent une odeur ou sont irritantes; ces caractéristiques peuvent servir, à court terme, à indiquer la présence de conditions dangereuses. Le seuil de perception par l'odeur (seuil olfactif) du TDI-2,4, du TDI-2,6 et des mélanges de TDI varie entre 0,05 et 0,4 ppm[5,9]. Comme le seuil olfactif est bien au-dessus des

CCOHS/CCHST
250 Main Street E./250 rue Main est.
Hamilton, Ontario, Canada L8N 1H6

limites d'expositions en vigueur, on considère que le TDI est une substance ayant des propriétés perceptibles médiocres.

Limites d'exposition dans d'autres pays
Les méthodes ou procédures appliquées pour établir et mettre en vigueur les limites d'exposition varient considérablement d'un pays à l'autre. On peut se procurer les renseignements concernant les limitations en vigueur dans divers pays en s'adressant au CCHST.

VIII. ÉCHANTILLONNAGE ET ANALYSE

On dispose d'une variété de méthodes d'échantillonnage et d'analyse pour déterminer les niveaux de TDI dans l'air[16,27-31]. Choisir les méthodes d'échantillonnage et d'analyse les plus appropriées à l'opération en question.

La méthode Marcali modifiée (par ex. NIOSH P & CAM 141) sous-estimerait de beaucoup la concentration de vapeur de TDI-2,6 dans l'air[30,32]. Cette méthode d'usage courant convient pour le TDI-2,4[30-32] mais elle pourrait sous-estimer l'exposition *totale* aux vapeurs de TDI étant donné que la plupart du TDI utilisé dans l'industrie est un mélange des formes TDI-2,4 et TDI-2,6. De plus, la vapeur dégagée par des procédés comme ceux utilisés dans la production de la mousse souple de polyuréthane est beaucoup plus riche en TDI-2,6 que la substance d'amorçage qui renferme surtout du TDI-2,4[31,32]. On a élaboré une nouvelle méthode Marcali modifiée pour tenter de résoudre ce problème[30].

Un flot d'échantillonnage d'au moins 2,0 litres par minute peut être nécessaire pour prélever des échantillons à la fois de vapeur et de particules de TDI au moyen d'un impinger midget*[11].

On vend sur le marché des instruments de lecture directe qui sont sensibles au TDI dans l'air. Il faut cependant faire attention à la façon dont on interprète les indications données par ces instruments dans les cas où il se produit une exposition aux mélanges ou aux aérosols d'isocyanates. Certains instruments de lecture directe ne sont pas très sensibles au TDI-2,6 et peuvent sous-estimer les expositions[16,31].

*Appareil utilisé pour échantillonner certains contaminants de l'air.

CCOHS/CCHST
250 Main Street E./250 rue Main e
Hamilton, Ontario, Canada L8N 1

IX. PROPRIÉTÉS CHIMIQUES ET PHYSIQUES

Poids moléculaire	174,16
Formule moléculaire	$C_9H_6N_2O_2$
Structure chimique	CH_3-C_6H_3-$(NCO)_2$

1 partie par million = 7,11 mg/m^3 à 25 °C

Propriétés physiques

Il y a une légère variation entre les propriétés des différentes formes de TDI. Les propriétés des mélanges de TDI varient selon la proportion des différentes formes chimiques. Les mélanges de TDI vendus sur le marché renferment surtout la forme TDI-2,4.

A. Mélange de 80 % de TDI-2,4 et de 20 % de TDI-2,6 (CAS 26471-62-5)

Point d'ébullition	251 °C (484 °F)
Densité	1,22 (eau = 1)
Solubilité	insoluble dans l'eau; soluble dans les hydrocarbures aromatiques, le nitrobenzène, l'acétone, les éthers, les hydrocarbures halogénés, les esters, l'alcool, le kérosène.
Point de congélation	inférieur à 15 °C (56 °F)
Taux d'évaporation	aucune donnée
Pression de vapeur	environ 0,03 mm Hg à 25 °C
Densité de vapeur	6,0 (air = 1)
Seuil olfactif	0,05 ppm
Concentration de la vapeur à saturation	environ 40 ppm à 25 °C
Point d'éclair	127 °C (261 °F) vase clos
Limites d'explosibilité	supérieure 9,5 % (150 °C) inférieure 0,9 % (118 °C)
Température d'auto-ignition	277 °C (531 °F)

CCOHS/CCHST
250 Main Street E./250 rue Main est.
Hamilton, Ontario, Canada L8N 1H6

B. Mélange de 65 % de TDI-2,4 et de 35 % de TDI-2,6 (CAS 26471-62-5)

Point d'ébullition	251 °C (484 °F)
Densité	1,22 (eau = 1)
Solubilité	insoluble dans l'eau; soluble dans les hydrocarbures aromatiques, le nitrobenzène, l'acétone, les éthers, les hydrocarbures halogénés, les esters.
Point de congélation	inférieur à 8 °C (45 °F)
Taux d'évaporation	aucune donnée
Pression de vapeur	environ 0,03 mm Hg à 25 °C
Densité de vapeur	6,0 (air = 1)
Seuil olfactif	0,05 ppm
Concentration de la vapeur à saturation	environ 40 ppm à 25 °C
Point d'éclair	127 °C (261 °F) vase clos
Limites d'explosibilité	supérieure 9,5 % (150 °C) inférieure 0.9 % (118 °C)
Température d'auto-ignition	aucune donnée

C. TDI-2,4 (CAS 584-84-9)

Point d'ébullition	251 °C (484 °F)
Densité	1,22 (eau = 1)
Solubilité	insoluble dans l'eau; soluble dans les hydrocarbures aromatiques, le nitrobenzène, l'acétone, les éthers, les hydrocarbures halogénés, les esters, le kérosène.
Point de congélation	22 °C (71 °F)
Taux d'évaporation	aucune donnée
Pression de vapeur	environ 0,03 mm Hg à 25 °C
Densité de vapeur	6,0 (air = 1)
Concentration de la vapeur à saturation	environ 40 ppm à 25 °C

CCOHS/CCHST
250 Main Street E./250 rue Main est.
Hamilton, Ontario, Canada L8N 1H6

Point d'éclair	127 °C (261 °F) vase clos
Limites d'explosibilité	supérieure 9,5 % (150 °C) inférieure 0,9 % (118 °C)
Température d'auto-ignition	supérieure à 149 °C (300 °F)

D. TDI-2,6 (CAS 91-08-7)

Point d'ébullition	129-133 °C (264-271 °F) à 18 mm Hg
Densité	1,22 (eau = 1)
Solubilité	insoluble dans l'eau; soluble dans les hydrocarbures aromatiques, le nitrobenzène, l'acétone, les éthers, les hydrocarbures halogénés, les esters.
Point de fusion	8,5 °C
Taux d'évaporation	aucune donnée
Pression de vapeur	0,016 mm Hg à 20 °C
Densité de vapeur	6,0 (air = 1)
Concentration de la vapeur à saturation	environ 21 ppm à 20 °C
Point d'éclair	supérieur à 112 °C (235 °F)
Limites d'explosibilité	supérieure 9,5 % inférieure 0,9 % (valeurs approximatives fondées sur le TDI-2,4 et des mélanges de TDI)
Température d'auto-ignition	aucune donnée

CCOHS/CCHST
250 Main Street E./250 rue Main est.
Hamilton, Ontario, Canada L8N 1H6

X. RÉFÉRENCES

(1) Toluene diisocyanate (TDI) (chemical hazard information profile) (draft report). Washington, D.C. : U.S. Environmental Protection Agency, 1984

(2) Halton, D.M. Comment les matières chimiques du milieu de travail pénètrent dans l'organisme. Hamilton, Ontario : CCHST (P85-6F), 1985

(3) Occupational exposure to toluene diisocyanate : criteria for a recommended standard. Washington, D.C. : U.S. Department of Health, Education, and Welfare; National Institute for Occupational Safety and Health, 1973

(4) Karol, M.H. Respiratory effects of inhaled isocyanates. In: Golberg, L., ed. Critical reviews in toxicology. Vol. 16, issue 4. Boca Raton, Florida : CRC Press, 1986. p. 349-379

(5) Henschler, D.; Assmann, W.; Meyer, K.-O. The toxicology of the toluene diisocyanates. Archiv fur Toxikologie. Vol. 19 (1962). p. 384-387

(6) Toluene-2,4-diisocyanate. In: Documentation of the threshold limit values. 4th edition. Cincinnati, Ohio : American Conference of Governmental Industrial Hygienists Inc., 1980. p. 403.1(84) - 403.6(84)

(7) Precautions for the proper usage of polyurethanes, poly-isocyanurates, and related materials (technical bulletin 107). 2nd edition. Kalamazoo, MI : The Upjohn Company, 1980

(8) Recommendations for the handling of toluene diisocyanate (TDI). New Canaan, CT : International Isocyanate Institute, 1980

(9) Woolrich, P.F. Toxicology, industrial hygiene and medical control of TDI, MDI and PMPPI. American Industrial Hygiene Association Journal. Vol. 43, no. 2 (1982). p. 89-97

(10) Whitelaw, W.A. Health hazards of toluene-diisocyanate. Edmonton, Alberta : Occupational Health and Safety Division, Alberta Department of Labour, 1980

CCOHS/CCHST
250 Main Street E. /250 rue Main est.
Hamilton, Ontario, Canada L8N 1H6

(11) Occupational exposure to diisocyanates : criteria for a recommended standard. Washington, D.C. : U.S. Department of Health, Education, and Welfare; National Institute for Occupational Safety and Health, 1978

(12) Bernstein, I.L. Isocyanate-induced pulmonary diseases : a current perspective. Journal of Allergy and Clinical Immunology. Vol. 70, no. 1 (July 1982). p. 24-31

(13) Nielsen, J.; Sango, C.; Winroth, G.; Hallberg, T.; Skerfving, S. Systemic reactions associated with polyisocyanate exposure. Scandinavian Journal of Work, Environment and Health. Vol. 11 (1985). p. 51-54

(14) Paggiaro, P.L.; Rossi, O.; Lastrucci, L.; Pardi, F.; Pezzini, A., et al. TDI-induced oculorhinitis and bronchial asthma. Journal of Occupational Medicine. Vol. 27, no. 1 (1985). p. 51-52

(15) Weill, H.; Butcher, B.; Dharmarajan, V.; Glindmeyer, H.; Jones, R., et al. Respiratory and immunologic evaluation of isocyanate exposure in a new manufacturing plant. Washington, D.C. : U.S. Department of Health and Human Services; National Institute for Occupational Safety and Health (NIOSH Contract No. 210-75-0006), 1981

(16) Isocyanates : toxic hazards and precautions (guidance note EH 16). London, England : Health and Safety Executive, 1984

(17) Karol, M.H.; Sandberg, T.; Riley, E.J.; Alarie, Y. Longitudinal study of tolyl-reactive IgE antibodies in workers hypersensitive to TDI. Journal of Occupational Medicine. Vol. 21, no. 5 (1979). p. 354-358

(18) Loeser, E. Long-term toxicity and carcinogenicity studies with 2,4/2,6-toluene-diisocyanate (80/20) in rats and mice. Toxicology Letters. Vol. 15 (1983). p. 71-81

(19) Dieter, M.P. NTP technical report on the carcinogenesis bioassay of toluene diisocyanate (86% 2,4-isomer and 14% 2,6-isomer) (CAS No. 26471-62-5) in F344/N rats and SB6C3F$_1$ mice (gavage study) (Draft NTP-82-2). Washington, D.C. : U.S. Department of Health and Human Services, National Institute of Health (NIH Publication No. 82-2507), 1982

CCOHS/CCHST
250 Main Street E./250 rue Main est.
Hamilton, Ontario, Canada L8N 1H6

(20) Bello, S.J.; Halton, D.M. Qu'est-ce que la DL_{50}? Hamilton, Ontario : CCHST (P86-12F), 1986

(21) Weyel, D.A.; Rodney, B.S.; Alarie, Y. Sensory irritation, pulmonary irritation, and acute lethality of a polymeric isocyanate and sensory irritation of 2,6-toluene diisocyanate. Toxicology and Applied Pharmacology. Vol. 64 (1982). p. 423-430

(22) Mondur TDS grade I and II (material safety data sheet 015212); Mondur TD-80 (all grades) (material safety data sheet 015211); Mondur TD-80 (material safety data sheet 015210). Pittsburgh, PA : Mobay Chemical Corporation, 1984

(23) Schwope, A.D.; Costas, P.P.; Jackson, J.O.; Weitzman, D.J. Guidelines for the selection of chemical protective clothing : volume I : field guide. 2nd edition. Cincinnati, OH : American Conference of Governmental Industrial Hygienists, Inc., 1985

(24) NIOSH pocket guide to chemical hazards. Washington, D.C. : U.S. Department of Health and Human Services, National Institute for Occupational Safety and Health, 1985

(25) Threshold limit values and biological exposure indices for 1986-87. Cincinnati, OH : American Conference of Governmental Industrial Hygienists, 1986

(26) Regulation respecting isocyanates - made under the Occupational Health and Safety Act : revised statutes of Ontario, 1980, Chapter 321 : Ontario regulation 455/83. (s.l.), 1980

(27) Taylor, D.G. NIOSH manual of analytical methods. Washington, D.C. : U.S. Department of Health and Human Services, National Institute for Occupational Safety and Health, 1981

(28) Eller, P.M., ed. NIOSH manual of analytical methods. 3rd edition. Cincinnati, Ohio : U.S. Department of Health and Human Services, National Institute for Occupational Safety and Health, 1984

CCOHS/CCHST
250 Main Street E./250 rue Main est.
Hamilton, Ontario, Canada L8N 1H6

(29) Rando, R.J.; Hammad, Y.Y. Modified Marcali method for the determination of total toluenediisocyanate in air. American Industrial Hygiene Association Journal. Vol. 46, no. 4 (1985). p. 206-210

(30) Groves, J.A.; Brown, R.H.; Szikora, J.S.; Bagon, D.A.; Glover, R.; Bugler, J. A laboratory study of impinger efficiencies and a comparison of the Marcali method MDHS 25 and paper tape monitors for the measurement of 2,4 and 2,6 toluene diisocyanate. London, England : Health and Safety Executive (Project R48.28.F9), 1985

(31) Rando, R.J.; Abdel-Kader, H.M.; Hammad, Y.Y. Isomeric composition of airborne TDI in the polyurethane foam industry. American Industrial Hygiene Association Journal. Vol. 45, no. 3 (1984). p. 199-203

Note : Références supplémentaires sur le sujet envoyées sur demande. S'adresser au CCHST.

Chaque document produit par le Centre est soumis à une série de révision. Dans le cadre de ce processus de révisions, on demande à des représentants des gouvernements, des employeurs et des travailleurs d'examiner les versions préliminaires des documents du CCHST et de juger de leur utilité et de leur exactitude sur le plan technique. Le Centre s'efforce de s'assurer que l'information qu'il distribue est exacte et exhaustive. Cependant, il est entendu qu'il ne se porte pas garant que ladite information est exacte et exhaustive et il ne sera tenu responsable d'aucun dommage ni d'aucune perte subis par suite de l'utilisation d'une information inexacte ou incomplète.

CCOHS/CCHST
250 Main Street E./250 rue Main est.
Hamilton, Ontario, Canada L8N 1H6